乳状液
理论与实践
（修订本）

〔美〕P. 贝歇尔 著

科 学 出 版 社

乳　状　液

理论与实践

（修 订 本）

〔美〕P. 贝歇尔 著

北京大学化学系胶体化学教研室 译

科 学 出 版 社

1 9 7 8

内 容 简 介

本书是美国化学会专刊之一，总结了近代关于乳状液的理论和实践。在简要地叙述了与乳状液有关的表面活性知识之后，较详细地讨论了乳状液的物理性质。然后以相当大的篇幅介绍了有关乳状液的理论，特别是从多方面讨论了乳状液的稳定性。这是因为无论是理论还是应用方面，稳定性皆是主要问题。在此基础上讨论了乳化剂的化学、乳化及破乳技术和乳状液的重要应用。最后一章是关于乳状液性质的测定。

本书适于从事胶体化学方面的教学和科技人员、医药及农药方面工作者以及涂料、药物、食品、日用化学品、皮革、纺织、高聚物乳液聚合、石油钻探、沥青乳状液等工业中的工人和科技工作者阅读。

P. Becher
EMULSIONS
THEORY AND PRACTICE
Second Edition
Reinhold, 1965

乳 状 液

理论与实践

(修订本)

〔美〕P 贝歇尔 著

北京大学化学系胶体化学教研室 译

*

[illegible] 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

北京印刷二厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1978 年 9 月第 一 版　开本：850×1168 1/32

1978 年 9 月第一次印刷　印张：13 1/2

印数：0001—12,100　字数：349,000

统一书号：13031·746

本社书号：1072·13—4

定价：1.65 元

译者的话

P. Becher 著《乳状液(理论与实践) (Emulsions: Theory and Practice)》一书第一版出版于 1957 年，傅鹰教授曾将其译出，并于 1964 年由科学出版社出版. 1965 年，Becher 的原著又出了第二版. 与旧版相比，新版增加了不少内容(约占三分之一)，并作了较大的修改. 虽然新版出版以来也已逾十年，但仍是这方面内容比较全面而又能反映近代成就的专著中较好的一本，有一定的参考价值. 现将其译出以应需要. 在翻译时，除改正了原书中一些明显错误外，还加了一些注释. 在某些章节中则加注了近十年来有关的重要参考书. 原书目录过简，为了便利读者查阅，译本中增添了一系列细目，因此原书末之索引已无必要保留. 此外，翻译时凡新版内容与旧版相同时，一般仍按傅鹰教授的译本. 因此，确切地说，这是一个按新版增补和修改的译本.

一九七七年三月

目　录

第一章　绪　　论

乳状液理论的发展是相当零乱的。它有一部分是经典胶体化学的结果，另一部分是古代制备药膏工艺的继续。因此在这门科学中所用的名词中有些是很含糊的。例如“emulsifier”这个字可以是指一种化合物，也可以是指一种机械设备*。就是指设备之时也常常有问题。例如有时将某种设备叫作均化器，而其正确的名称应当是胶体磨。

§ 1.1. 乳状液的定义　Sutheim[1]曾指出，“乳状液”这个名词有很多不同的含义，并从各种书籍和报告中举出几个乳状液的定义以为说明。今将Sutheim的例子略加补充，叙述于下。这些定义颇值得我们研讨。

1. 乳状液是一种液体在另一种和它不相混溶的液体中之极细的分散体[2]。

2. 乳状液是一个含有两个液相的体系，其中的一相是以球状分散于另一相之中[3]。

3. 乳状液是二或多种液体所成的机械混合物。在一般情形下，这些液体不相混溶。静置、加热、冷冻、搅动、或加入其他化合物，可使此混合物分为两层[4]。

4. 乳状液是一个两相的体系，其中有一种液体在另一液体中成粗分散体。此二液体不相混溶[5]。

5. 乳状液是两种不相混溶的液体搀合得极均匀的混合物，其中之一以极细的液珠形式分散于另一液体之中[6]。

6. ……乳状液是分散很细的液体至半固体物质……[7]。

7. 乳状液……是在显微镜下可以看见的一种液体之小珠悬

* 此种缺点在中文里不存在。我们将指化合物的叫作乳化剂，将指机械的叫作乳化器——译者注。

于另一液体之中[8]。

8．乳状液是油和水所形成的稳定而且均匀的混合物[9]。

9．乳状液是一液体在另一液体中的稳定分散体[10]。

这些定义都有些价值．但可引起注意的是只有两个（8和9）提起稳定性，只有一个（3）提到不稳定．只有一个（7）提到分散相大小的界限，倘若我们将该定义中的“显微镜”理解为光学显微镜．另外使我们诧异的是有5个定义根本没有提到不相混溶（2，6，7，8，9）．Schulz的定义（6）几乎完全没有意义．

在此处应当指出，有时我们过分地强调了稳定性．例如将某种类型的溶剂萃取体系当作极不稳定的乳状液，是一个很有价值的概念；又如在原油的乳状液中，我们所希望的是不稳定．但是在工业中我们主要考虑的常常还是稳定性．只有想很清楚地区别乳化与加溶作用时[11]，颗粒大小的界限才是重要的，倘若这个界限不是太宽的话．不过区别此二现象不一定总可以办到，而且有时并无好处．

对于一相或二相皆不是液体的体系是否应包括在乳状液的范围之内，McLachlan[12]提出了这个问题，并将乳状液定义为一相在另一相中的悬浮体，且此相在界面的作用下状态不变．根据这个定义，则泡沫和固体在液体中的分散体系皆可当作乳状液．此种观点有其可取之处，例如LaMer和其同事们的硫溶胶就将很恰当地包括在此定义之中．但为本书之目的，似乎采用下述综合的定义更好些，即：

乳状液是一个多相体系，其中至少有一种液体以液珠的形式均匀地分散于一个不和它混合的液体之中．液珠的直径一般大于0.1微米．此种体系皆有一个最低的稳定度；这个稳定度可因有表面活性剂或固体粉末之存在而大大增加．

§1.2．术语 讨论乳状液时必须能够明白区别体系中的两个相．我们将以小液珠形式存在的那个相叫作**分散相**或**内相**，其余的一相叫作**连续相**或**外相**．内外二相也可以叫作**非连续相**和**非分散相**．

Wo. Ostwald首次指出，乳状液可以有两种截然不同的类型。要辨别它们只须注意哪一组分是连续相，哪一组分是非连续相。例如油和水所成的乳状液可以是油内水外，也可以是油外水内。现时的习惯是用O/W与W/O以区别之(/右边的是外相)。此处之油是广义的，凡不与水混溶的都叫作油。即使严格说来此二相既非油也非水(如金属乳状液)，这种符号照样使用。但是遇到不常见的多重乳状液(§5.9)，就不大合适了。

因为有界面作用*，表面活性物或其他物质可以增加乳状液的稳定性。这些东西都叫作乳化剂。利用机械方法也可以增加稳定性。此种装置有简单搅拌器、均化器和胶体磨。

§1.3. 本书内容 在第二章我们将对与乳状液有关的表面化学事实和理论作简短但比较全面的介绍。第三章讨论乳状液的物理性质与其成分的关系。第四章讨论稳定性，第五章则讨论不稳定的几种表现方式：分层、变型及破坏。第六章自实用观点讨论乳化剂的化学及乳化效率与成分的关系。第七章讨论乳化的技术及各型乳化器。第八章叙述多种类型的乳状液之配方。第九章从工业观点讨论破乳。最后一章是检验乳状液及其组分的方法。

* 必须指出，有些物质加进之后可增加乳状液的粘度，最终结果也是增加乳状液的稳定性。故在此强调界面作用，以与上述情形区别开来。

参 考 文 献

1. Sutheim, G. M., in "Emulsion Technology," 2nd Ed., pp. 285–86, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1946.
2. Alexander, J., "Colloid Chemistry," p. 102, New York, D. Van Nostrand, 1924.
3. Clayton, W., "Theory of Emulsions," 4th Ed., p. 1. Philadelphia, The Blakiston Co., 1943 (quoting F. Selmi's definition of 1845).
4. Encyclopedia Brittanica, 14th Ed., 8, p. 416.
5. Hatschek, E., "Introduction to the Physics and Chemistry of Colloids," Philadelphia, P. Blakiston's Son & Co., 1926.
6. Sutheim, G. M., "Introduction to Emulsions," p. 1, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1946.
7. Schulz, G., "Emulsions and Emulsifiers," p. 2, O. T. S. Report PB 98002, Department of Commerce, Washington, 1949.
8. McBain, J. W., as quoted in McBain, M. E. L. and Hutchinson, E., "Solubilization," p. xi, New York, Academic Press, 1955.
9. "Emulsions," Carbide & Carbon Chemicals Corp., 6th Ed., p. 8, 1937.
10. Webster's New Collegiate Dictionary, G. & C. Merriam Co.
11. As for example, is made by McBain and Hutchinson, *op. cit.* pp. 189–190.
12. McLachlan, T., *Chem. Ind. (London)* 19, 855 (1962).

第二章 表面活性

乳化之时界面的面积会大大增加。例如将 10 厘米^{3}的油分散成半径为 0.1 微米的小颗粒，界面面积约为 300 米^2，比原来约增一百万倍。在此种情形下，表面及界面的特性即上升到非常重要的地位。因此对表面活性作一简单讨论是有必要的*。

表面张力

许多与表面张力有关的现象，如液体在毛细管中之上升，为人们所熟悉已有几百年了。根据 Partington[1]，Leonardo da Vinci 就已经知道此事实。有多年之久，对表面张力的各种效应之解释是根据这样的假设：在液体的表面上有一层能收缩的皮。虽然液体的性质似乎表示有此种皮存在，而且表面的性质也的确与里面的不同，但实际并不需要这种假设。

如所周知，分子之间有短距离的吸力(van der Waals 引力)。气体之所以不理想和液体之所以能存在，皆是此力所致，因为真正的理想气体(即分子间无吸引的气体)是不可能液化的。

在液体内部，分子间的距离很小，因此吸力的影响极大。事实上此力大到将绝大多数的分子拘留于液相之内，而只有极小一部分可以逃入气相。此力虽然很大，但在液体内部它们却彼此抵消了。相反的，在表面区域的分子却没有被其他分子所完全包围，故吸引力不能完全抵消，结果是这些分子净受到一种垂直指向液体内部的吸力(图 2-1)。表面越小则受到此种吸力的分子数目越少，体系的能量也越低，因此液体的表面有自行缩小的趋势。此种

* 欲知更多，可参看 Adamson 的《Physical Chemistry of Surfaces》，第三版，1976——译者注。

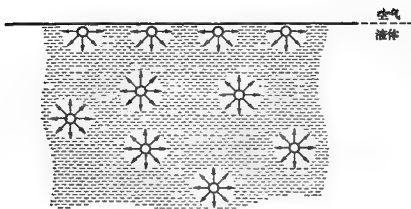


图 2-1　分子在液体表面及内部所受之力

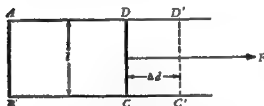


图 2-2　表面张力的物理意义

分子观点至少定性地可以说明，为何液面上似乎有一层能收缩的皮。

§ 2.1. 表面张力的物理意义　设将一根金属细丝弯成长方形，其一边可以移动(图 2-2)。设 AB 之长为 l，AD 或 BC 之长为 d，则铺于 $ABCD$ 上的液体薄膜之表面积是 $2ld$ (因为一个膜有两个面)。

设一力 F 将可移动的一边 CD 移至 $C'D'$，它对液面所作之功是

$$W = F\Delta d \tag{2.1}$$

液面上有一个与 F 抗衡的力．设以 γ 代表液面对 CD 的单位长度所施之力，则抵抗扩大液膜的力是 $2\gamma l$．将其引入，式(2.1)即成：

$$W = 2\gamma l\Delta d = \gamma\Delta S$$

式中之 ΔS 代表 $2\,l\Delta d$,即所增的表面积。由此即得

$$\gamma = W / \Delta S \tag{2.2}$$

此式指示,γ 是将表面扩大 1 厘米^{2}时所需之功。这也就是表面张力 γ 的物理意义。

§ 2.2. 表面张力的单位 自上面的定义,表面张力的单位应是尔格/厘米^2。但是表面张力也可以定义为沿着表面的单位长度所施之力,因此也可以用达因/厘米为其单位。因为 1 尔格 = 1 达因 × 1 厘米,故无论选用哪个单位,对于表面张力的数值皆无影响。表 2-1 中所列的是一些常见之纯液体及油类的表面张力。

表 2-1 几种纯液体及油的表面张力(20℃)[1)]

(达因/厘米)

汞	485.0	正辛醇	27.53
水	72.80	氯仿	27.13
四溴乙烷	49.67	四氯化碳	26.66
硝基苯	43.38	甲基-丙烯基甲酮	24.15
硝基甲烷	36.82	二异戊酮	22.24
溴苯	36.26	正辛烷	21.77
一氯丙酮	35.27	正己烷	18.43
油酸	32.50	乙醚	17.10
二硫化碳	31.38	蓖麻油[2)]	39.0
苯	28.86	橄榄油[2)]	35.8
辛酸	28.82	棉子油[2)]	35.4
甲苯	28.4	液体石蜡[2)]	33.1

1) 除特别指明者外,皆引自 International Critical Tables.

2) Halpern, A., *J. Phys. Chem.*, **53**, 896(1949).

§ 2.3. 表面张力与蒸发 我们可以将简单的分子理论与上述表面张力的物理定义联系起来。扩展金属丝框使液面扩大时,一定就有一些分子自液体内部移至表面。后者是一种能量较高的状态。此现象与蒸发类似。第一个提出表面张力(更确切地说,是比内聚力;$a^2 = 2\gamma/d$,此处 d 是密度)与蒸发热之间应有关系的是 Stefan[2]。Partington[3]的书中曾记载了很多联系此二数量的

理论及经验公式。

小珠的蒸气压力与大块液体的很不相同也是不足为奇的。用热力学可以证明，小珠之蒸气压力 p' 与大块的蒸气压力 p 之关系可用下式表示：

$$RT\ln\frac{p'}{p}=\frac{2\gamma M}{rd} \tag{2.3}^*$$

其中 M 是蒸气的分子量，d 是液体的密度，r 是小珠的半径，γ，R，T 具有它们的习惯意义。例如在 20°C，水珠半径为 10^{-4}，10^{-5}，10^{-6} 和 10^{-7} 厘米时，p'/p 分别等于 1.001，1.011，1.114 和 2.95。由此可见半径对于蒸气压的影响可以是很可观的。

§ 2.4. 表面自由能 大多数液体的表面张力皆随着温度升高而降低**，因此表面扩大时必吸热。关于此点自下面的热力学讨论即可明了[4]。

设有面积为 S 之表面膜，其表面张力是 γ，温度为 T。今发生了下述的循环过程***：

1. 将面积自 S 扩大至 $S+\mathrm{d}S$(T 不变)。体系所作之功是 $-\gamma\mathrm{d}S$[与式(2.2)比较]；

2. 将温度自 T 降至 $T-\mathrm{d}T$，表面张力即自 γ 降至 $\gamma-\mathrm{d}\gamma\equiv\gamma-\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}\right)\mathrm{d}T$；

3. 在($T-\mathrm{d}T$)将面积自 $S+\mathrm{d}S$ 缩至 S。在此过程中体系作了 $(\gamma-\mathrm{d}\gamma)\mathrm{d}S\equiv\left[\gamma-\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}\right)\mathrm{d}T\right]\mathrm{d}S$ 之功；

4. 将温度回升至 T，同时体系恢复至原状态。

在上述循环过程中，只在 1，3 二步中才有功。净作之功是

$$-\gamma\mathrm{d}S+\left[\gamma-\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}\right)\mathrm{d}T\right]\mathrm{d}S\equiv-\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}\right)\mathrm{d}T\mathrm{d}S$$

---

* 原文(第二版)无式(2.3)，为使上下连贯，这一段基本上按原文第一版译出，故有式(2.3)——译者注。

** 有些液态金属是例外，但这与我们的讨论无关。

*** 应注意这与经典热力学的 Carnot 循环相似。

设 l_s 代表在恒温将液面扩大一单位时所吸之热，即扩大面积的潜热，则在第一步所吸之热是 $l_s\mathrm{d}S$。自热力学第二定律，得

$$-\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}\right)\mathrm{d}T\mathrm{d}S=l_s\mathrm{d}S(\mathrm{d}T/T)$$

或

$$l_s=-T(\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}T) \tag{2.4}$$

此关系首次为 Kelvin 所指出。因表面张力随温度降低而增加，故 l_s 必是正的。设以 u 代表面积增加了一单位时膜的总能量之增加，则

$$l_s=u-\gamma \tag{2.5}$$

（因所吸之热必等于所增能量加上所作之功），以及

$$u=\gamma-T\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}T}\right) \tag{2.6}$$

由此知 γ 是表面的自由能。

§ 2.5. 温度对表面张力的影响 在上节已指出，大多数液体的表面张力皆因温度升高而降低。自分子理论这也是合理的结论。由于温度升高，表面分子的动能也增加。这就有利于它们挣脱大块液体的吸引。液体温度趋近临界温度，分子间的内聚力趋近于零。由此可以预期，在临界温度表面张力将消失。

Eötvös[5] 曾提出下关系：

$$\gamma(Mv)^{2/3}=k(T_c-T) \tag{2.7}$$

其中之 M 是分子量，v 是比容，T_c 是液体的临界温度，k 是一个普遍常数。此式具有我们所预期的性质，即在 T_c 时 γ 消失，并且可自相当合理的假设导出。对于很多的液体，k 的数值约为 2.2*。

此式与实验结果的符合程度并不高。Ramsay 和 Shields[6] 建议将此式修改成下式：

$$\gamma(Mv)^{2/3}=k(T_c-T-d) \tag{2.8}$$

其中之 d 是另一个常数，其值约为 6.0。

倘若不将式(2.8)完全当作经验公式，这就意味着当温度还比

* 对于非极性液体是如此，但对极性液体，k 的数值要小得多——译者注。

临界温度低6度时，表面张力已经等于零了．应当指出，虽然 Ramsay-Shields-Eötvös 公式可能是所有联系表面张力和温度之间关系的最常用的公式，但也有人提出过其他许多公式，并曾试图从理论上证明式(2.8)[7]。

界面张力

上面所讨论的是液-气间表面的性质．此气可以是空气或是该液体的饱和蒸气．在乳状液的理论中更重要的是两种液体间的界面张力；稍次于此的是固-液的界面张力(表面张力实际就是液-气界面的张力)．

§ 2.6．液-液界面 两种不相混合的液体接触即产生界面．回到前面所讨论的表面之分子模型(图 2-1)，即能体会一个在界面上的分子所净受之吸力与其在简单表面上时不同，因为在它和第二液体表面分子之间无疑的也有 van der Waals 引力．这个吸

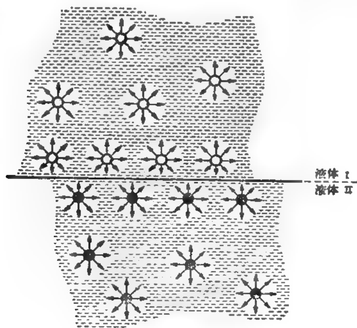


图 2-3 分子在两种液体的界面及内部所受之力

力一定和体相内的分子对它所施的吸力不一般大，因此就产生了力的不平衡及其一切后果(图 2-3)。对于甲液是如此，对于乙液当然也是如此，因此可以预期界面张力的数值一般皆介于二单纯

表 2-2　几种液体对水的界面张力(20℃)[1)]

单位是达因/厘米

汞	375.0	苯	35.0
正已烷	51.10	氯仿	32.80
正辛烷	50.81	硝基苯	25.66
二硫化碳	48.36	已酸乙酯	19.80
$\left[CH_3-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-(CH_2)_2-\right]_2$	46.80	油酸	15.59
		乙醚	10.70
		硝基甲烷	9.66
		正辛醇	8.52
四氯化碳	45.0	正辛酸	8.22
溴苯	39.82	一氯乙醇	7.11
四溴乙烷	38.82	甲基-丙烯基甲酮	6.28
甲苯	36.1	橄榄油[2)]	22.9

1) 除特别指明者外，皆引自 International Critical Table

2) Sutheim, G.M., «Introduction to Emulsions», p.25, Brooklyn Chemical Publishing Co.,Inc.,1946.

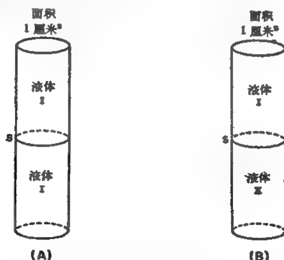


图 2-4　(A)将一纯液柱扯断，需要 W_C 之功。(B)将二不同液柱在交界处扯断，需要 W_A 之功。

液体的表面张力值之间。表 2-2 中所列的是一些液体与水之间的界面张力实验值.

§ 2.7. 附着与内聚 为了明了表面与界面二张力间的关系，在此处介绍附着(adhesion)和内聚(cohesion)两个概念. 图 2-4 A 代表一个横切面积为 1 厘米^{2}的液柱，倘若在 S 处将液柱扯断，即产生了两个新表面. 我们所作之功是 2γ，这个功叫作该液体的内聚功，以 W_c 代表之. 设有两个不同的液柱接触，其界面积也是 1 厘米^2(图 2-4 B)，界面张力是 γ_{12}. 若能将此二液柱在 S 处扯断，就产生了两个新表面，其张力分别是 γ_1 和 γ_2. 为完成此过程，我们需作 W_A 的功：

$$W_A=\gamma_1+\gamma_2-\gamma_{12} \tag{2.9}$$

此功叫作二表面间的附着功. 所以减去 γ_{12} 者是因为扯开之后，界面不复存在，因此 γ_{12} 也就消失了. 此公式是 Dupré[8] 所提出的. 在原则上，倘若我们能以实验直接测定附着功，即可以利用上式以计算 γ_{12}；但在实际中直接测定附着功是不可能的，因此我们利用式(2.9)自 γ_1，γ_2 和 γ_{12} 的实验值以计算附着功.

在润湿的理论中，附着功，特别是其符号*，是极其重要的. 关于此点将来在讨论用固体粉末稳定乳状液时还要提到(§4.27—4.29).

§ 2.8. Antonoff 规则 严格说来，Dupré 公式只对于完全不相混合的液体才能应用. 但是没有液体是完全不混合的. 对于混合性不可忽视的体系，有一个由 Antonoff[9] 所提出的规则. 此规则说，界面张力与二表面张力间的关系是

$$\gamma_{12}=\gamma_1-\gamma_2 \tag{2.10}$$

式中之表面张力不是纯液体的数值，而是为另一液体所饱和的液体之 γ. 对于很多体系，此规则与事实相符，但是对于另一些体系，则有很大的出入[10]. 在现时这个规则仍是争论的对象[11].

Girifalco 和 Good[12] 根据不完全是热力学的理由提出：二种

* 即其正、负号——译者注。

液体之间的界面张力与表面张力之间的关系应是：

$$\gamma_{12}=\gamma_1+\gamma_2-2\Phi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \tag{2.11}$$

对一定体系 Φ 是常数，其值可自各液体的克分子体积求出：

$$\Phi=\frac{4V_1^{1/3}V_2^{1/3}}{(V_1^{1/3}+V_2^{1/3})^{1/2}} \tag{2.12}$$

对许多液体-水的体系，此式的结果相当满意。令人感兴趣的是：凡不能与水形成氢键的液体，Φ 皆在 0.51—0.78 之间；而 Φ 在 1.00—1.15 之间的所有液体和 Φ 大于 0.84 的大多数液体则皆是能与水形成氢键的。

Fowkes[13] 提出略为不同的处理方法。他假设表面张力可分解为二部分，分别相应于氢键(h)和色散(van der Waals)力(w)。这二部分对于水的表面张力都有贡献，故表面张力可写成：

$$\gamma_1=\gamma_1^h+\gamma_1^w \tag{2.13}$$

对于饱和碳氢化合物，不存在氢键的贡献，故 $\gamma_2=\gamma_2^w$。

在水和饱和碳氢化合物的界面上，这二种分子之间的吸引主要是色散力。故 Fowkes 将式(2.11)重写成：

$$\gamma_{12}=\gamma_1+\gamma_2-2\sqrt{\gamma_1^w\gamma_2} \tag{2.14}$$

自饱和碳氢化合物和水的表面张力和界面张力数据，Fowkes 求得 20°C 时 $\gamma_{H_2O}^w=21.8\pm0.7$ 达因/厘米。将式(2.14)推广到固-液界面，可得出一些颇有意义的结果。对于含有表面活性剂的体系之界面张力，式(2.11)和(2.14)也皆有些用处(§ 2.13)。

§ 2.9. 固-液界面 将一液体放在固体的平面上可有三个界面，即液-气，固-气和固-液界面，其张力是 γ_L, γ_S 和 γ_{SL}。这三个界面遇于一点，使液相与固相之间有一个接触角(contact angle) θ 存在(图 2-5)。θ 若有定限(即非 0)，液体即在固面上聚成滴状；若 $\theta=$

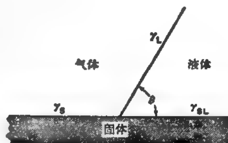


图 2-5 在固-液界面之界面张力

0，液体即在固面上展开*. 在此情形下我们就说固体为该液体所润湿. 根据 Gauss[14]所提出的理由可得这些界面张力与**接触角**间的关系

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos\theta \tag{2.15}$$

Dupré 公式(2.9)对于固-液界面同样适用：

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \tag{2.16}$$

自此二式即得

$$W_A = \gamma_L(1 + \cos\theta) \tag{2.17}$$

此处 W_A 代表液-固间的附着功. 此式通常叫作 Young[15]公式. 据说他在 1805 年曾用语言而不是用算式表达过这种见解，但是 Harkins[16]说，无论是语言或是算式，他都未能自 Young 的著作中找到这个结果. Adam[17] 则将此式归功于 Dupré. 另一混乱是式(2.15)也常叫作 Young 公式. 但近来 Adam[18] 根据他对 Young 的原始文献[19]的研究，认为式(2.17)的确应归功于 Young.

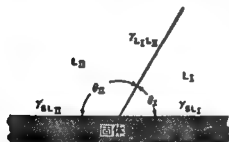


图 2-6 在 $S-L_I-L_{II}$ 界面之界面张力

对于乳状液理论，意义更大的情况是两**种**不混溶的液体与固体接触时的界面，即上面所提的气体为另一液体所代替(图 2-6). 在此处这三个界面张力是 γ_{SL_I}，$\gamma_{SL_{II}}$和 $\gamma_{L_I L_{II}}$. 对此体系，式(2.15)即成下式：

$$\gamma_{SL_I} - \gamma_{SL_{II}} = \gamma_{L_I L_{II}} \cos\theta_I$$

此处之锐角 θ_I 叫作接触角. 此式的后果及其对于用粉末稳定的乳状液之应用，将在第四章中讨论.

Harkins[20]曾指出，γ_S 并不是固体的表面张力(此是一个不能

* θ 若不存在，即三相不成平衡，液体同样地也展开. 在此处应注意 $\theta=0°$ 与 θ 不存在完全不同. 前者是接触角恰恰等于 0°，而不是说 θ 不存在. 式(2.15)只对于成平衡的体系才有意义——译者注.

测定的数量[21]),而是固体与液体蒸气的膜间的界面之张力. 这样就在式(2.17)中加了一项. 此项可自蒸气在固面上之吸附曲线求得之. 在一般情形下,此种修正是很小的.

表 面 膜

少量不溶于水的物质在水面上展开即产生一种特别的界面. Dupré 公式仍可应用, 但只有在二液相间的附着功大于不溶物的内聚功时展开才能发生.

§ 2.10. 展开系数 Harkins[21] 用下式为展开系数 S 的定义:

$$S=W_A-W_C \tag{2.18}$$

自前面关于内聚功和附着功的定义, 可得出液体 1 在液体 2 上的展开系数与表面张力的关系是:

$$S=\gamma_2-\gamma_1-\gamma_{12} \tag{2.19}$$

若 $S>0$,则一液体将在另一液面上展开. 若 $S<0$,则上面的液体将成一浮镜式的液滴而不展开. 将彻底精炼过的石油放在水面上就有此现象. 虽非必要的条件, 但有极性基的物质在水面上比非极性化合物易于展开. 举一个很显著的实例: 在 20°C, 正辛醇在水面上的展开系数是 36.75*,而正辛烷的 S 才有0.22. 后者虽能展开,但此种倾向却极小. 表 2-3 中所列的是一些液体在水面上的展开系数.

将来在讨论乳化剂的性质与乳状液稳定性的联系时, 我们还要涉及展开系数(§ 4.11).

§ 2.11. 单分子膜 若将小量物质先溶于能在水面上展开的挥发性溶剂中成稀溶液,然后展开于水面,溶剂挥发后即得此物质

---

* Harkins 对表 2-3 中数据的准确度可能估计过高, 例如他得到氯异戊烷-水的界面张力为 15.44 达因/厘米, 由此得出的展开系数是 33.88 (20°C); 后来 Transue, Washburn 和 Kahler(*J. Am. Chem. Soc.*,64,274,1942)用小心纯制的氯异戊烷进行实验, 得到精确的界面张力数据是 37.71 达因/厘米,展开系数是 11.5(25°C)——译者注.

表 2-3 几种液体在水面上的展开系数(20°C)1)

乙醚	45.0	苯	8.94
甲基-丙烯基甲酮	42.37	二异戊烷	3.76
正辛醇	36 75	硝基苯	3 76
辛酸	35 76	正己烷	3.27
一氯丙酮	30.42	四氯化碳	1.14
己酸乙酯	27.19	正辛烷	0 22
硝基甲烷	26.32	溴苯	—3.28
油酸	24.71	二硫化碳	—6.99
橄榄油	14.1	四溴乙烷	—15.74
氯仿	12.87	汞	—787.0

1）根据表2-1和2-2的数据算得的。四氯化碳的正值是反常的，因其不能在水面上展开。

之膜。此膜具有许多特殊性质。对此种膜首次作比较精确研究的是 Franklin(1765)。他将定量的橄榄油在一水池上展开，自简单的计算他得到膜厚为一千万分之一英寸(即 25 埃)[22]。和近代的研究对照起来，可以说这是很惊人的结果。

关于此种膜的近代研究是自 Pockels[23]开始的 (1891)。她研究橄榄油的膜在水面上的性质，发现可用滑尺将膜的面积压缩；至单位重量物质所占的面积小到某值后，水的表面张力即急剧下降。Rayleigh[24]用此法研究同类的膜，得到一个重要结论：这种膜是一分子厚的。此即是今日所谓之单分子膜。

Langmuir[25]也用 Pockels 和 Rayleigh 的方法，并加以重要的改进。他不直接测定表面张力；而在水面上放了一个固定的浮障，利用机械的装置，可以测定在不同的面积时膜对于此浮障所施之力，也可以说是我们对于膜所施之力。嗣后 Adam 以及 McBain 和 Wilson 等人[26]又将 Langmuir 的仪器加以改善，故有时将此种仪器叫作 PLAWM 膜天平 (取 Pockels, Langmuir, Adam, Wilson 和 McBain 五人的字首)。

Harkins 等人[27]也曾对此种仪器作过精心的设计。图 2-7 是一种工业产品，通常叫做亲水天平 (hydrophil balance)。自图可

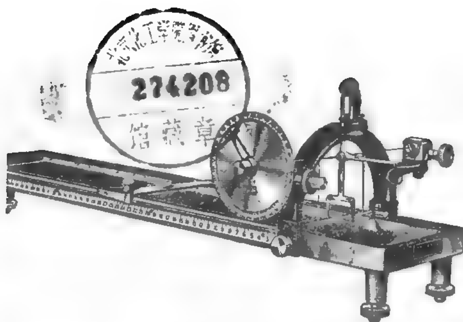

274208
馆藏章

图 2-7 简单的 PLAWM 膜天平
一可移动浮障对膜所施之力可用一固定的浮障测定之。

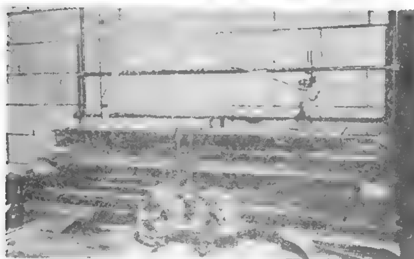


图 2-8 近代自动化膜天平
表面压系用 Wilhelmy 平板法测定并自动记录。槽中有精密控制温度的设备。

见，通过与浮障相连的机械装置，使我们可以利用一个扭力天平来测定膜对浮障所施之力。

近年来，曾有人精心设计了高度自动化和极灵敏的膜天平，可将所测定的量转换为电信号输入电子记录器[28]。图2.8即此种仪

器，为得到便于记录的电信号，采用了测定膜的表面张力。表面张力系用 Wilhelmy 平板法（§10.8）测定。此仪器的槽中设有控制温度的装置，故还可测定温度的影响。

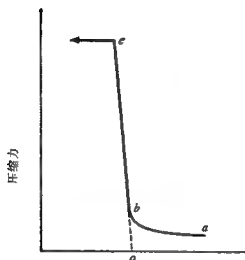


图 2-9 单分子膜（如饱和脂肪酸之膜）之典型压缩力-面积曲线
将极陡部分外延至 o 即得一个分子之横切面积（虚线是 cb 线的延长，不与横坐标垂直）。

图 2-9 是表示膜的面积与压缩力关系的示意图。最初当面积很大时，只须稍微增加压力即可将面积压缩（图中的 ab 部分）；此后突然须将压力增加很多才能将膜的面积压缩一点点（图中 bc 部分）；最后一段是平的，表示再将面积压缩时并不需要增加多大的压力*。

自 Rayleigh 首先看出的事实，即此种膜是单分子的，可以解释上述的结果。在 ab 部分膜中分子继续被挤得靠近；到 b 点时就已经被挤得挨上了，因此再加很大的压力才能将其稍微压缩一点点；最后膜被挤得翘曲以至瓦解，因此也就无从对之再加压力了。实验之时，刚刚在膜被挤裂以前，可以看出膜上的皱纹。

将 cb 部分外延至横轴可得单分子膜堆得最密时之面积(图中之 o 点)。对于纯物质，我们可以求得膜中的分子数目。设膜中物质之重是 w，其分子量是 M，则其分子数 n 是

$$n=(w/M)N$$

N是 Avogadro 常数。由此即知每个分子所占的面积。换言之，可

* 严格而论，只有所谓的凝聚膜才得此类曲线。在较高温度下膜的性质就象二维的气体，其压缩力-面积曲线与实际气体的 P-V 曲线相似。此处不需要详细讨论这种扩张了的膜；Harkins[29] 认为扩张膜可有五种。

以知道分子的横切面积。

表 2-4 [30]所列的是许多长链化合物的结果。这些化合物的结构都是 $C_nH_{2n+1}X$,所不同者只是 X。对于这类化合物,碳氢链中之 C 原子数须超过一定数目(10—17)才能在实验的温度得到凝聚膜(condensed film)。

这些数据最引人注意之处是:在一系之中许多不同化合物的横切面积是异常一致的。例如有那样多的化合物之横切面积都是 20.5 埃^2,又如苯的对位置换衍生物之面积皆是 24.0 埃^2。这些高度一致性皆易于解释。

这些分子有一共同点,即其结构皆是极性-非极性的。这就是说,这些分子可以当作是由两部分组成的,一部分是极性的,另一部分则是非极性的。它们的极性部分皆易溶于水*,例如乙酸(这

表 2-4 $C_nH_{2n+1}X$ 化合物在凝聚膜中每个分子的面积[30]

化合物种类	X	面积/分子(埃^2)
脂肪酸	$-COOH$	20.5
二元酯类	$-COOC_2H_5$	20.5
酰胺类	$-CONH_2$	20.5
甲基酮类	$-COCH_3$	20.5
甘油三酸脂类(每链面积)	$-COOCH_2$	20.5
饱和酸的酯类	$-COOR$	22.0
醇类	$-CH_2OH$	21.6
酚类及简单对位置换的苯衍生物	$-C_6H_4-OH$	24.0
	$-C_6H_4-NH_2$	24.0
	$-C_6H_4-OCH_3$	24.0

* 此处以及多数表面活性的讨论中所使用的"极性"一词的含意,显然并无确切的定义。"极性"的含意可自下看出。设有某化合物,其分子整体的净偶极矩为 0,但此分子仍可以是极性的。极性分子(或基团)有易溶于极性溶剂(如水)中的倾向,而非极性分子(或基团)有易溶于典型(非极性)有机溶剂(如苯)中的倾向。因此通常认为极性基易溶于水,反之亦然。

是具有碳氢化合物性质的最低羧基酸）与水无限混溶．但其非极性部分，即碳氢部分则皆极不溶于水．因此一般将分子的极性部分叫作亲水基团，将非极性部分叫作憎水（或亲油）基团．Hartley [31] 将这类分子叫作爱憎俱备的（amphipathic）．后来 Winsor[32]将其改为两亲的(amphiphilic)，他认为这个字更能表示此种化合物的性质．

Harkins 用了一个代表两亲分子的符号，它为解释表 2-4 中数据增加了不少便利．此符号是 ▯，其 • 代表亲水的极性"头"，▯ 代表亲油的非极性"尾"．图 2-10 形象地表明这个符号如何应用于硬脂酸．

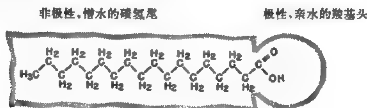


图 2-10　两亲分子（硬脂酸）之示意图

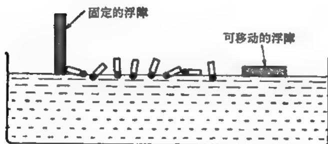


图 2-11　充分扩张的硬脂酸单分子膜

利用这个符号我们可以用图 2-11 表示在图 2-9 中 *a* 点的情形，此时硬脂酸的膜是完全铺张开的．在水面上的硬脂酸分子东倒西歪，但是可以看出有取向(orientation)* 的趋势．这就是说，多数的酸分子将极性的羧基头"溶"入水中，而其非极性的碳氢尾

* 有时也译作定向——译者注．

则翘出或斜倚在水面上．膜被压缩时，表面积自然受了限制，但因其溶于水，故可以占据的面积皆为极性基所占．最后分子被挤到挨上之时(在图 2-9 中之 b 点)，水面上的情形即如图 2-12 所示．此时分子的排列方式是将头皆埋在水下，将尾巴皆直着翘起．

自此图可以很容易理会，表 2-5 中的 20.5 埃^2 这个数目实际就是碳氢链的横切面积．同样，苯衍生物的 24.0 埃^2 就是苯环的横切面积．醇类及酯类的面积大于 20.4 埃^2，可能是因为成氢键的缘故．

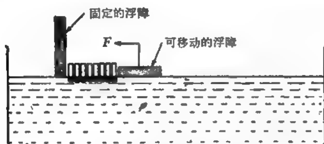


图 2-12 充分压缩的硬脂酸单分子膜

因为膜的总体积是已知的，其面积又是可以精确测定的，故可以计算其厚度．例如自此值得到硬脂酸碳氢链的长度是 27.5 埃．这个数值与自饱和碳氢化合物中已知的 C—C 距离所算得者相符．显然，它也和大约二百年前 Franklin 的测定结果一致．

更广泛地讨论单分子膜不属本书的范围；关于这方面，Davies 和 Rideal[33] 曾作了合乎时代的总结．但上面介绍的两亲分子的定向概念，在下节讨论表面活性剂溶液的表面性质和以后讨论表面活性剂在稳定乳状液的作用（§4.2 和 §4.3）时皆是十分重要的．

溶液的表面性质

前节所讨论的是存在于两个不混合的纯液体间的界面情况．自乳状液理论的观点，更有意义的是"不纯"液体（即溶质的效应）

对表面及界面性质的影响.

微量溶质能对这些性质有很大的影响可用 Hardy[34]的一个实验来证明，将一些精炼过的液体石蜡(liquid petrolatum)(或其他具有负展开系数的液体亦可)放在水面上使之成一个大浮镜. 在镜中心放上一滴油酸. 不久在此滴附近即生激动，再过一会液镜就象爆炸般地四射碎裂.

§ 2.12. 溶液的表面张力 溶质之存在可以影响表面张力也许是不足为奇的，但使我们感到奇异的是这种效应的多样性. 例如图 2-13 表示低分子量的同系脂肪酸之浓度对于水的表面张力之影响. 在每一溶液中表面张力皆降低，但是这种效应与酸的分子量大有关系. 这个结果与 Traube 规则相符. 这个规则说：在同系物的稀溶液中，欲使表面张力降低得一般多，所需的溶液浓度因分子中每增一个 CH_2 而减少三分之一[35].

表面张力的激剧降低，是由于溶质在表面浓集的结果，其理由下面(§ 2.14)再说. 一般能引起这类结果的皆是两亲分子，这种分子在表面上也是取向的，而且与单分子膜的情形相似，即分子中亲油的"尾"伸进气相(或非水相)，而亲水的"头"埋在水面下.

Traube 规则虽是经验规律，但却由此可得出颇有意义的理论结果. Langmuir[36]指出此规则就等于说将 1 克分子 CH_2 自溶液内部移至表面需作功 625 卡，即

$$\lambda_n - \lambda_{n-1} = RT\ln 3 \tag{2.20}$$

其中 λ_n 是将 1 克分子溶质自溶液内部移至表面时所作之功，n 是溶质分子的碳原子数.

Aronow 和 Witten[37]指出这是每个 CH_2 移至表面时皆增加链取向的结果. 由此即得出结论：即使表面上溶质分子的浓度很小(如图 2.11 所示的那样)，双亲分子伸出水面的"尾"也并不躺倒在水面上，而是或多或少伸入气相中并能绕 C—C 键自由旋转的. 此种观点虽与普通的不同，但却不是不能想象的.

这个规则当然不能包括所有的表面张力变化. McBain, Ford 和 Wilson[38] 将表面张力曲线分为三大类. 如图 2-14 所示. I 型

表示表面张力降低. 此是最普遍的,如图 2-13 中之脂肪酸即属于此类. II 型曲线表示表面张力稍微升高. 此类不多. 强电解质及某些含 OH 基甚多的化合物,如糖类的溶液,属于此类.

从所讨论的观点来看,对于我们最重要的也许是能给出第三类曲线的化合物,如肥皂和洗涤剂,亦即前面所提过的两亲化合物,属于此型. 为了下面就要提到的原因,这类东西皆叫作表面活性物质(surfactants)*. 此处还应指出 III 型曲线中的最低点可能是杂质所致(§2.15). 图 2-15 是引自 Fischer 和 Gans[39]的文章. 它表示多数表面活性剂溶液的表面张力范围.

§ 2.13. 溶液的界面张力 溶液间的界面张力曲线也有图2-

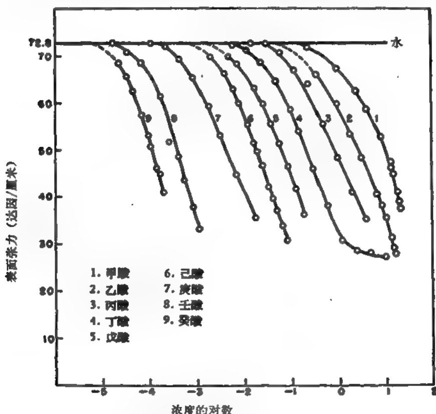


图 2-13 低脂肪酸溶液的表面张力-浓度曲线

* 这是表面活性剂 (surface-active agent) 的速记. 原文注有关于此名词的一段讨论,此处从略——译者注.

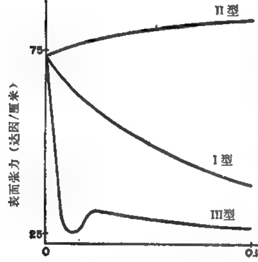


图 2-14 表面张力-浓度曲线之主要类型示意图[89]

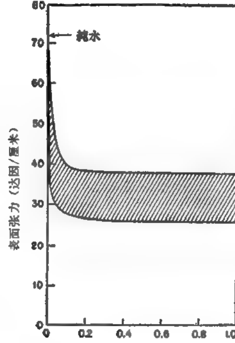


图 2-15 一般表面活性剂溶液之表面张力范围[81]

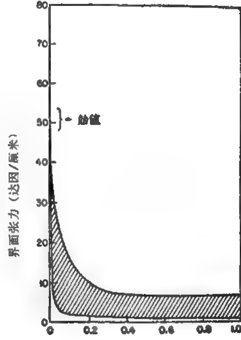


图 2-16 一般表面活性剂溶液之界面张力范围[80]

14 中的 I，II，III 三种类型．前二者无使人特别注意之处，III 型体系的特点是界面张力可降至极低，图 2-16 可以代表许多两亲化合物溶液的界面张力实验值的范围[39]．

一个表示界面张力范围的很突出的实例是 Harkins 和 Zollman[40] 的结果．某种石蜡油对水的界面张力是 40.6 达因/厘米；将水相变成 0.001 M 的油酸，界面张力即降至31.05 达因/厘米．若将此水相用碱中和(即成皂)，张力降至 7.2 达因/厘米．于此水相加入 NaCl 至成 0.001 M 溶液，界面张力就降到 0.01 达因/厘米以下．若以橄榄油代石蜡油，界面张力可降至 0.002 达因/厘米*，这是现时界面张力的最低纪录！

加入 NaCl 的效果虽然惊人，但却是完全正常的．于两亲化合物溶液中加入电解质，一般都可使表面及界面张力显著降低．

近来 Becher[41] 指出 Girifalco, Good[12] 和 Fowkes[13] (式2.11 和 2.14)的观点可应用于表面活性剂溶液的界面张力．结果表明这类体系的界面张力几乎完全是氢键的贡献．此观点进一步说明在任何计算界面张力的方法中皆应考虑非水相的性质．

§ 2.14. Gibbs 的吸附公式 前已指出，根据分子理论表面及界面张力的现象可以如此解释：分子在表面或界面所受的 van der Waals 吸引和它在液相内部时不同．若将此种看法推广到溶液，即可预期相互作用能量低于一般的分子有聚于表面的趋势．这样体系的自由能可降至最低．

此种聚集的结果在 1786 年即为 Gibbs[42] 用热力学方法所导出．Gibbs 将表面浓度与内部浓度之差叫作表面过剩，以 Γ 代表之 (Γ 也可以叫作表面缺欠，因其可是负的)，其单位为克分子数/面积**．由自由能出发并引用 Gibbs-Duhem 公式，

$$S^s\partial T + s\partial\gamma + \sum n_i^s\partial\mu_i^s = 0 \qquad (2.21)$$

其中之 S^s 是表面熵，s 是表面积，n_i^s 是表面上 i 物质的过剩克分子

* 读者对这个数值的精确度应抱保留态度——译者注．

** 原文将表面过剩看作是表面浓度．严格而论，应当是表面浓度和内部浓度之差，只有在稀溶液中，才可将表面过剩近似看作表面浓度．又原文将 Γ 的单位取作浓度/面积，而实际上应是克分子数/面积——译者注．

数*，μ_i^s是i在表面上的化学势．在恒温上式即成

$$s\partial\gamma+\sum n_i^s\partial\mu_i^s=0 \tag{2.22}$$

以表面积s除之，即得

$$\partial\gamma+\frac{n_1^s}{s}\partial\mu_1^s+\frac{n_2^s}{s}\partial\mu_2^s+\cdots=0 \tag{2.23}$$

各n_i^s/s即是Γ_i，故此式又可写成

$$\partial\gamma+\Gamma_1\partial\mu_1^s+\Gamma_2\partial\mu_2^s+\cdots=0 \tag{2.24}$$

在此处应注意，"表面过剩"是单位面积上过剩的数量，与习惯上所用的浓度不同。

对于二组分体系，即一溶剂一溶质的体系，(2.24)变为

$$\partial\gamma+\Gamma_1\partial\mu_1^s+\Gamma_2\partial\mu_2^s=0 \tag{2.25}$$

在一个平衡的体系中，一个组分在表面上的化学势等于其在溶液里面的化学势，即$\mu^s=\mu$，故上式可写为：

$$\partial\gamma+\Gamma_1\partial\mu_1+\Gamma_2\partial\mu_2=0 \tag{2.26}$$

此处之μ_1及μ_2是指二物在溶液里面时的化学势．Gibbs对表面过剩所下的定义虽然严谨，但是不确定的，因各组分过剩之多少与将平面放在表面层中的位置有关．我们可以选择其位置，使$\Gamma_1=0$**。如此则

$$\partial\gamma+\Gamma_2\partial\mu_2=0$$

$$\Gamma_2=-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_2}\right) \tag{2.27}$$

---

* "过剩"可以如此理解：在想象中在溶液里面画一个平面，数一数这个平面经过多少i分子。再在表面上画同样的平面，也数一数经过多少i分子。二次之差即是所谓之过剩。著者原文将n_i^s当作在表面上i物的克分子数。这不但与Gibbs的原意不符而且根本无法使Γ_1等于零，因为无论将平面画在何处，皆不能不经过溶剂分子。只有将n_1^s当作溶剂的过剩，才有可能使Γ_1等于零而得到式(2.22)。我们当然也可以从其他观点讨论吸附。读者可参看：Guggenheim的«Thermodynamics»，3rd Ed.，pp. 46—57，261—273，但应注意Guggenheim的建议并未得到普遍的承认（参看Prigogine-Defay的«Thermodynamique Chimique»，第二版，第二册）——译者注。

** 原文是："由于Gibbs对表面所下的定义虽然严谨，但是不确定的，我们可以这样定义（在稀溶液的情况下），即溶剂的表面过剩Γ_1实际上为零"。翻译时作了修改，因为Gibbs面是一个数学面，Gibbs方法的关键是指定此面的位置使$\Gamma_1=0$，从而使溶质的表面过剩Γ_2有明确的物理意义。又Gibbs的方法是普遍的，不受溶液浓度的限制，因此同样适用于浓溶液——译者注。

体系中任一个组分，如溶质的化学势可用

$$\mu=\mu^0+RT\ln a$$

来表示，其中之 μ^0 是一个只与温度有关的常数，a 是溶质之活度，将此式代入(2.27)即得

$$\Gamma_2=-\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln a_2}\right)_T=-\frac{a_2}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial a_2}\right)_T \qquad (2.28)$$

在稀溶液中可以浓度代活度，因此又得到

$$\Gamma_2=-\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_2}\right)_T \qquad (2.29)$$

此式即是 Gibbs 吸附公式被通常证引的形式。

de Witte[44]和 Guggenheim[45]曾对 Gibbs 公式的推导提出批评。但 Scatchard[46]不同意这些意见。

应当指出，在仔细考察 Gibbs 公式中各项意义之后，对于不存在其他电解质时的表面活性剂(离子型)溶液，式(2.28) 或(2.29)的右方应乘上因子 1/2*。

§ 2.15. Gibbs 公式的意义 现在可以根据 Gibbs 公式重新考察表面张力-浓度曲线(图 2-14)。显然，曲线的斜率$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_T$ 若是负的，则表面过剩 Γ_2 即是正的，这就是说，溶质在表面层的浓度比溶液内部的大。若斜率是正的，则表面浓度比内部的小。由此可知，若曲线属于Ⅱ型，则溶质被负吸附，即在此种溶液的表面上，溶剂的浓度比溶液里面的大；若曲线属于Ⅰ或Ⅲ型，则在表面上溶质的浓度过剩。此情形对于Ⅲ型曲线特别显著，因在稀浓度时，斜率是负的，而且曲线极陡。

将式(2.29)应用于Ⅲ型曲线会产生一种复杂的情况。急剧降至最低点(图 2-17 之 b 点)后，表面张力上升，最后趋平。在 γ 上升的部分，斜率是正的。这就意味着溶液自一个强烈正吸附的状态忽然变到一个强烈负吸附的状态。但是在此浓度范围内实验的结果却指示吸附是正的。

---

* 原文误为 2，已改正。又因只有离子型表面活性剂才有此问题，故增补了"(离子型)"——译者注。

才一看时，这个曲线似乎表示 Gibbs 公式失败了；自理论所预期的曲线应是图中的虚线*. 然而事实却不如此. Miles 和 Shedlovsky[47] 极小心地制备了脂肪醇的硫酸酯，发现其表面张力-浓度曲线并无最低点，但是只须加入微量的脂肪醇（这是此种化合物中常遇见的杂质），最低点即出现. Bulkeley 和 Bitner[48] 证明，若是很小心地避免了 CO_2，则油酸钠溶液的 γ-c 曲线没有最低点. 这些实验指示最低点可能是数种表面活性化合物互相作用的结果. 曾有人主张此最低点乃表面下的双电层所致[49]；但是 Robinson[50] 用非离子性的表面活性剂可同样的得到最低点. 这个事实否定了双电层的主张.

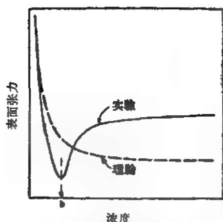


图 2-17 第Ⅲ类化合物之表面张力-浓度曲线

许多化合物的结果皆如实线所示. 达到最低点后表面张力上升. 这是与理论矛盾的. 理论曲线如虚线所示. 用极纯化合物可得此曲线.

Harrold[51] 证明对于几种负离子表面活性剂溶液，加入电解质可使最低点消失，并认为是由于引起最低点的杂质自表面解吸的结果.

用Ⅲ型化合物可得很高的表面浓度，因此将此类物质叫作表面活性物是合理的.

§2.16. Gibbs 公式的验证 曾经有多人企图以实验考验式 (2.29). 欲达到此目的，首先须知道液体“表面”的意义. McBain[52] 曾为此搜集了许多数据，认为液体表面的有效厚度是相当大的，可能达到 1000 埃左右，至少也有几百埃. 倘若真是如此，则以实验考验 Gibbs 公式虽不容易，却是一定可能的.

* 在较高浓度时曲线趋平，这虽非 Gibbs 公式的结果，但与 Gibbs 公式并不矛盾. 此种效应的原因见后(§2.22).

最初所用的方法[53]是使许多液体烃的小滴或气泡自一溶液柱徐徐通过．在此历程中液滴或气泡的表面皆达到其饱和吸附量．到了溶液柱的上面，液滴聚成一块(或气泡破裂)而将所吸附的溶质放出．因此上面溶液的浓度就比下面的大．测定此浓差，再估计液滴或气泡的表面积，即可计算 Γ．用此法所得的结果一般皆比自式(2.29)所算得的大好几倍；此法虽巧，但不可靠．

解决此问题的一个比较直接的方案是 McBain 等人[54]所用的"切片法"．他们设计出一个非常精密而且巧妙的仪器，用一个移动很快(35 英尺/秒)的刀片将溶液的表面刮下一层．这个刀片带着一个小筒，刮下的溶液即装在此筒内．用干涉仪比较刮下的溶液与原来溶液的浓度，即可求 Γ．他们用此法研究了多种溶液，包括正负吸附的物质，实验结果皆与 Gibbs 公式相符．

近来曾采用了泡沫液分析[55]、表面电势[56]和示踪原子[57]等方法进行研究．这类研究的结果表明式(2.29)右方应乘上因子"1/2"*．

Cockbain[58] 研究 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ 在正癸烷-水界面间的吸附，也证明了 Gibbs 公式之正确．

在此处可以指出，利用 Gibbs 公式可计算某些脂肪酸分子在吸附膜上的面积，结果与用亲水天平研究表面膜的结果(§2.11)极为相近[59]．

§2.17. 表面张力与时间的关系 表面张力既然是一种取向的效应，可以预期一个才产生的新表面之性质未必和已达平衡的表面所表现者完全一样．对于纯液体是如此，对于表面活性物的溶液当然更显著，因为溶质自内部扩散到表面(与 Gibbs 公式

---

* 原文是：表明式(2.29)中应有因子"2"．这个说法至少是含糊的，而根据前面原文来看，在此处作者大概仍是指式(2.29)右方应乘上因子"2"，若是如此则就错了．现将其明确改为：表明式(2.29)右方应乘上因子"1/2"．但需指出，因子"1/2"是否出现要具体分析．对于纯的离子型表面活性剂溶液，应有"1/2"．但若有含共同离子的电解质存在，则"1/2"就消失了．对于非离子型的表面活性剂溶液，不存在因子"1/2"．有兴趣者可参看 Moilliet,«Collie and Black, Surface Activity», 2nd Ed.,1961,p 74——译者注．

一致)需要时间．对于纯液体这个时间自然极短，但可用振动注射(vibrating jet)法测定之．结果证明，对于多数液体，这个时间少于0.003秒．

在另一方面，Rayleigh[60]证明，一个2.5%油酸钠溶液的表面在产生的0.01秒后，其表面张力仍和纯水的差不多，而用毛细管法所测定的则是25达因/厘米．

对于界面张力此种效应同样存在．1950年以前关于此问题的文献曾由Sutherland[61]作了总结．近来Burcik和Newman[62]、Hommelen[63]、Garner和Mina[64]、Hansen和Wallace[65]曾报告有关这方面的工作．Berneis和Signer[66]证明在非水溶液中此种现象也同样存在，对于乳状液生成动力学可能是有意义的．

表面活性化合物溶液的体相性质

在前数节中我们讨论了溶质，特别是表面活性物对于溶液的表面性质之影响．在以下几节我们要讨论此种表面活性物质对其溶液体相性质(bulk properties)的影响．

关于此种溶液性质的近代研究可以说是自McBain及其学派在1911年开始的．很久以来人们就知道皂类稀溶液的性质与正常强电解质*的溶液相似．但是在高浓度，它们的性质却显著地不同．例如它们的电导有时可以和强电解质的相近，但其他的依数性，如渗透压，冰点降低等等，却远比自理想溶液理论(对于其分离加以充分考虑)所算出的低．在下数节中我们讨论此种差异，并用McBain的**胶体电解质**概念加以解释．

§ 2.18. 电导 McBain, Laing和Titley[67]早期对于脂肪酸钾盐的电导研究可以极恰当地说明此种性质．图2-18表示在18°C及90°C这些盐的当量电导与浓度的关系．自此图可看出，十二酸以下的皂之性质是相当正常，并无显著的特点，十二酸的及更

* 原文是弱电解质，已改正——译者注。

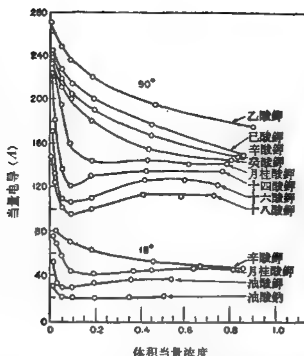


图 2-18 在 90°C与 18°C脂肪酸钾盐的当量电导与浓度的关系[67]

高的皂就不然了．在低浓度它们的当量电导很快地下降，经过一个最低点后又渐渐上升．这些曲线与Ⅲ型的 γ-c 曲线(图 2-14)相似之处是很明显的．

因为在稀溶液中皂可以水解，故此对上图中数据之解释不十分清楚．但是不水解的表面活性电解质之电导也表现此种不理想现象，图 2-19 即是一显著的实例．图中曲线表示十二烷基磺酸[68]的导电率与浓度的关系，虚线表示预期的理想性质． 研究长链的胺盐[69]，烷基硫酸酯[70]，烷基磺酸盐[68,71]也得同类的结果．

一种与电导有关的性质是离子的迁移数．电导的不连续及反常性质在这个数量也得到反映．图 2-20[69]表示十二烷基胺盐酸盐之正离子迁移数与浓度的关系．

§ 2.19．依数性质 上面曾指出，表面活性物(皂) 溶液的电导可以相当高，而其他依数性质，如渗透压等等则远比预期者低．

各种依数性质皆可用渗透系数 g 来表示．这个数量的定义是

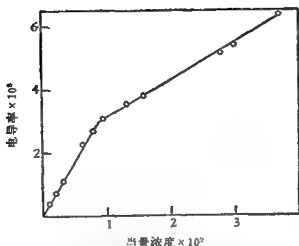


图 2-19 月桂基磺酸水溶液电导率与浓度的关系[68]

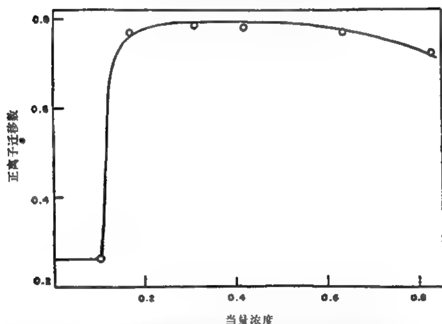


图 2-20 月桂胺盐酸盐之正离子迁移数与浓度的关系[69]

溶液的冰点降低实验值与假设电解质完全电离成两个离子时之冰点降低值的比例。例如对于 1-1 电解质，如 KCl 的水溶液：

$$g=\frac{i}{2}=1-j=\theta/(2\times 1.858\,m) \qquad (2.30)$$

式中之 i 是 van't Hoff 系数，j 是 Lewis-Randall 函数，m 是重

量克分子浓度，1.858 是水中理想溶质的克分子冰点降低常数，θ 是冰点降低的实验值。

图 2-21 表示十四烷基硫酸钠的渗透系数与其浓度的平方根之关系[72]. 在低浓度之直线是预期的理想结果. 在$\sqrt{M}$约为 0.15处 g 急剧下降. 这是表面活性物的特点。研究磺基琥珀酸钠的冰点降低也得同类的结果[72]。

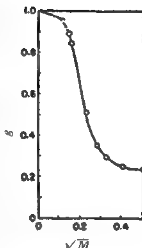


图 2-21 十四烷基硫酸钠的渗透系数与$\sqrt{M}$的关系[72]
在低浓度的直线表示理想性质.

根据依数性质的本质，其他性质，如渗透压力和浓度的关系也应与此类似. 但测定表面活性物的渗透压力有很大的困难，因为不易得到合适的半透膜. Hess和Surányi[73] 基本上克服了此种困难. 图 2-22 是他们对于十四烷基硫酸钠的结果.

McBain 和 Salmon[74]研究一系列脂肪酸的钠盐和钾盐水溶液之露点降低，其与理想性质之差异也与此类似.

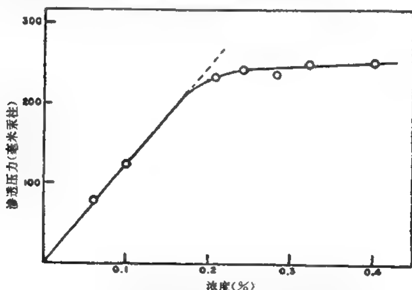


图 2-22 十二烷基硫酸铵水溶液之渗透压力与浓度的关系[73]

§ 2.20. **溶度** 表面活性物的溶度与温度的关系曾经多人的研究[75,76]. 在普通温度溶度皆极低，但将温度增到某一数值时，溶度即很快的上升. 这个温度是各化合物的特性*，随物而异. 图2-23是 Tartar 和 Wright[76]对于烷基磺酸盐的结果.

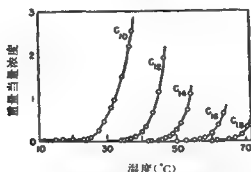


图 2-23 高级烷基磺酸盐的溶度与温度的关系[76]

体相性质与表面性质的关系

上几节所说的足以证明表面活性物溶液的性质是很特殊的. 我们还可以引用一些其他性质，如光学性质，加溶作用等等，以说明此种溶液的特点，但是在讨论体相与表面性质的关系时再引用这些性质，可能更有启发性.

§ 2.21. **胶体电解质；胶团理论** McBain[77]指出，在本世纪初理论的胶体化学还处于简单形式的阶段，关于胶体性质的描述也是不十分清楚的. 在这个背景中 McBain 提出在当时具有革命意义的胶体电解质概念以解释上几节所提到的反常现象.

最初 McBain 假设，这些反常现象之发生是因为离子自动组成胶体大小的质点；这种胶体质点和离子成真正的平衡；因此按照最严格的热力学，胶体电解质实实在在是稳定的**.

---

* 此温度即所谓的 Krafft点，此点的浓度即该温度下的胶团临界浓度（见§ 2.22）——译者注.

** 在此处我认为须引用 McBain[77] 的话："这个发现是如此新奇，因此1925年在伦敦召开胶体会议时，当将此发现的某些证据在会上发表时，竟为会议主席，一位国际权威所不顾，他说：'胡说，McBain'".

这种胶体质点有一个特殊的结构，将极性基团朝着水，而憎水基团则自相接触。这样就可使界面能降至最低，并且使最多数的水分子自相接触。他将此种结构叫作胶团(micelle)。定性地说，此种结构的胶团可以解释上几节所提的结果。缔合减少了质点（离子及分子）的数目，因此依数及其他性质皆变成不理想了。在另一方面，胶团的电导则比不缔合的质点大，因根据Stokes定律，n个离子成了胶团后，迁移率就比从前增加了$n^{2/3}$倍*。

但是自定量的观点，从依数性和从电导所算得的聚集程度并不十分符合。因此McBain假定有由不分离的分子所组成的胶团存在。此种假定可能不是必要的，但是实验证明非离子性的两亲化合物也能成胶团，而此种胶团中显然没有电荷，故此就是对于有离子性的物质，此种胶团存在的可能性也是不能绝对否定的[78]。

§ 2.22. 胶团的结构 直到现在我们还未提过这些胶体电解质集团或胶团的结构，而此结构正是目前引起争论的题目，虽然为了解释此种结构已有了很多的理论及实验研究。第一点，也是上面已默认了的，是：表面活性物溶液的一切不理想性质皆是胶团所致。因为在低浓度这些溶液的性质皆是理想的，而性质之改变是很突然的，所以胶团之生成显然必是在某一个特殊浓度发生的。倘若此种看法是正确的，则一个自然的结果是：对于某一化合物，各种性质开始与理想性质表现出差异必在同一浓度。此结论与事实相符。自图 2-24 中Preston[79]对于十四烷基硫酸钠的结果即可得到有力的证实。但应指出，相符程度并不全是这样好，特别是不同作者的结果。这可能是因为所用的实验技术不尽相同；更重要的是样品的纯度不同。在此种研究中有时微量杂质可产生很大的影响。

才看之时，图 2-24 中的结果很可引起诧异，但是Jones和Bury[80]指出："若简单分子缔合成复杂的分子，而每个复杂分子中

---

* 这是指不考虑反离子影响的结果。实际情况要复杂得多。有兴趣者可参看McBain著«Colloid Science»,1950,第十七章——译者注。

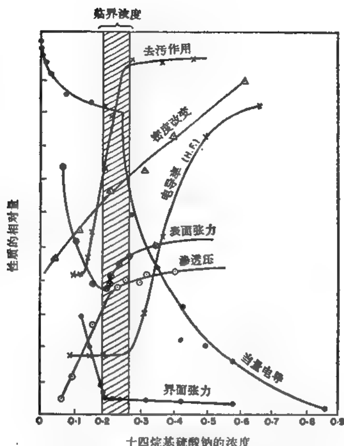


图2-24 十二烷基硫酸钠溶液之依数性质与浓度的关系[79]
注意：这些性质在一窄浓度范围内或多或少的突然改变。

含许多简单分子，则此种现象乃引用质量作用定律的自然结果"。

下面的热力学讨论可以说明这一点[81]。在一表面活性物溶液中缔合作用开始之后，简单的与缔合的分子之间有下列平衡：



$$nS \rightleftharpoons S_n$$

S 代表简单的离子或分子，n 是一个缔合分子中简单分子的数目．以$[S]$代表未缔合的分子浓度，$[S_n]$代表胶团的浓度（在此处我们以浓度代活度），则平衡常数 K 是

$$K=[S_n]/[S]^n \qquad (2.31)$$

以胶团形式存在的分子浓度是

$$[S_n]=[S]^n/K \qquad (2.32)$$

Grindley 和 Bury[82]指出，倘若$[S]$比 $K^{-1/n}$ 小得多，则当 n 很大时，式(2.32)的右方将很小，这就是说，以胶团形式存在的溶质少到可以不计。只有当$[S]$和 $K^{-1/n}$ 差不多时，胶团的浓度才不能忽略；$[S]$比 $K^{-1/n}$ 大时，则 $[S_n]$ 很快地随着溶质的总浓度 $[S]+n[S_n]$而增加。图2-25指示在自由分子浓度等于$\sqrt[n-1]{1/Kn}$时，胶团的浓度很快增加。

实验的结果与此说法相符，因此 n 必是很大数目的假设是正确的。Davies 和 Bury[83]将胶团浓度变到可观时的溶液浓度叫作**胶团的临界浓度**。此名词现时已被普遍采用，以 c.m.c. (critical micelle concentration)代表之*。显然，这就是图 2-24 中性质突然发生变化的溶液浓度。

Davies 和 Bury 还指出，n 之值越大，则性质对浓度曲线的斜率改变越大。n 若是无穷大，则斜率的改变大到使曲线成了不连续的，就象溶质相完全改变了时的情形。

将合理的数目引入式 (2.32) 可得 n 在 50 与 100 之间的结论。下面(§ 2.23)我们将看到这个 n 值的范围是合理的，但有时 n 比上述者要小些。

一个包含许多个离子的胶团可以当作一个多价的离子。根据近代的电解质理论，此多价离子为一群**反离子**(gegenion) 所包围。所谓反离子即是电荷与胶团相反的离子。这个由胶团及反离子所组成的复杂结构可以更恰当地当作热力学胶团。如此则式(2.31)需要一些修改。设含有 n 个表面活性离子和 m 个反离子的胶团，其组成是 S_nM_m，可得类似于式(2.31)的关系：

$$K_{mn}=[S_nM_m]/[S]^n[M]^m \qquad (2.33)$$

在此式中引进了反离子的浓度。

图 2.26 和 2.27 指示胶团浓度和表面活性物自由分子的浓度随总浓度的变化规律。但前者是根据式(2.32)计算的结果，而后

* 在洗涤剂中有广泛应用的一种原料是羧甲基纤维 (carboxy methylcellulose)，在乳状液实践中有时也会用到，通常以缩写 CMC 代表之。这与胶团临界浓度的缩写 c.m.c. 常易引起混乱，特别因为有的作者将后者的句点也省略了。

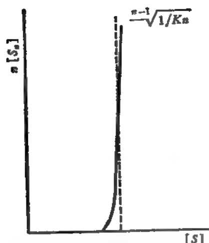


图 2-25 缔合成胶团的分子总数$n[S_n]$与自由分子浓度$[S]$的关系[81]

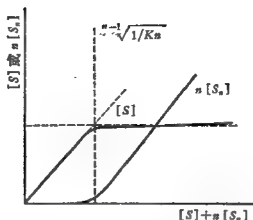


图 2-26 胶团浓度$n[S_n]$和表面活性物的自由分子浓度$[S]$与总浓度$[S]+n[S_n]$的关系
胶团的临界浓度等于 $\sqrt[n-1]{1/Kn}$[81]。

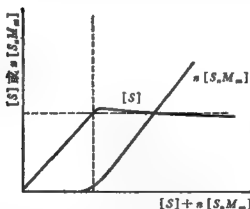


图 2-27 胶团浓度$n[S_nM_m]$和表面活性物的自由分子浓度$[S]$与总浓度$[S]+n[S_nM_m]$的关系（考虑了反离子的浓度）[81]

者考虑了反离子的浓度(式 2.33)。自图可见后者的性质突变稍突出些。

另一种观点认为胶团形成的过程不是质量作用现象，而是一种相分离。据此可以相律来处理[84]。Pethica[85]对这二种处理方法的结论是：可任选一种方便的，不必计较二者在原理上的优劣，

§ 2.23. **胶团的形状和大小** 上面这些考虑可以使我们得到一个胶团*合理的大小。但若欲知道胶团的形状则尚需其他的实验数据。

X-射线衍射是最早研究胶团大小和形状的实验方法。若使一窄束几乎是单色的X-射线自一层厚约1毫米的肥皂溶液通过,浓度大于某值时即有衍射。浓度低于此值,则溶液表现各向同

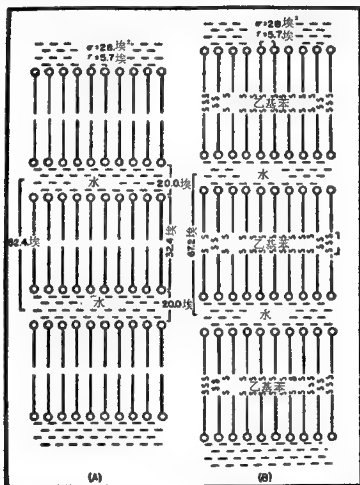


图 2-28 (A)层状胶团;(B)乙基苯的溶剂化对胶团大小的影响
二图中的数据皆是根据X-射线衍射结果得来的。被溶剂化的分子"溶"于胶团的憎水部分[83]。

---

* 原文误为分子,已改正——译者注。

性[86]. 因为衍射是有序结构的证据，故上述结果被认为是胶团形成所致。应用 Bragg 衍射定律以解释所得衍射图的结论是：胶团结构是一层层的，如图 2-28 A 所示。肥皂分子组成双层，尾对着尾而将亲水的头伸入水相。在 X-射线衍射结果还不存在时，此模型即已主要为 McBain 所提出。

图 2-29 是 Mattoon, Stearns 和 Harkins[87]用 X-射线衍射研究十二酸钾溶液的结果。他们发现有两个明显的带(band)*，以 I 和 M 表示之。他们认为自 I 带所得的距离是胶团之间的距离；而自 M 带所得的是在胶团中头与头间的距离。这些带在不同的浓度表现出最高的强度，意味着 X-射线衍射数据指示有两个 c.m.c.。

Harkins, Mattoon 和 Corrin[88] 利用乙基苯研究加溶对于 X-射线衍射图的影响，所得的结果与图 2-28 B 中所描绘者一致。这就是说，与从前所提出的憎水溶质在胶团中溶解的意见相符。

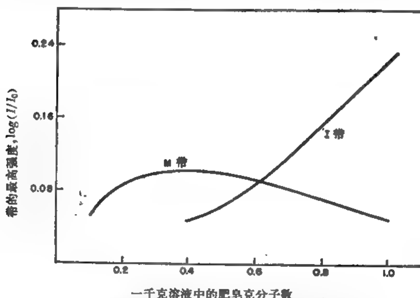


图 2-29 月桂酸钾溶液之X-射线强度分布图[87]
Harkins等认为I带与胶团间距离相符，M带则与胶团中分子头与头间的距离相符（参见图 2.28）。

---

* 对晶态物质，得出的X-射线衍射图上有清楚而确定的线。但对部分有序的物质，如高分子物，"晶态"溶液等，得出的是扩散带；对于胶团的溶液也是如此。

不幸的是，用此种胶团结构解释 X-射线衍射结果虽然可令人满意，但是这种层状结构本身却大有问题．困难之一是没有一种简单的方式使胶团结束．在原则上，没有理由阻止胶团长到无穷大；这是热力学的一个必然结论．这种说法的根据是倘若胶团不是无限大，则在它的边上一定有由表面活性分子的憎水部分与水相所组成的界面．自然，对整个体系说，胶团越大则相对的憎水总面积越小，自由能也就越低．胶团非常大时，自由能就降到很小，但是欲达到此目的，胶团必须比现时实验所指示的可能尺寸大得多才行．

上述理由要求我们采用与前很不相同的胶团形状．暂时不管 X-射线衍射的结果，倘若胶团是一个球形结构，就很明显地可以满足几何及热力学的要求．此种结构早就为 Hartley[31] 所提出(图 2-30)．注意在此处并未假设在胶团的内部有高度整齐的结构．也有人假设胶团的结构是盘子式的．此种观点是企图将层状结构与 Hartley 的最小面积概念合并以保存二者之优点．

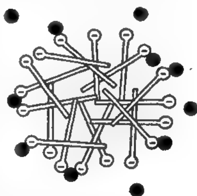


图 2-30 一个球形胶团[31]
此种胶团远没有层状的那样整齐．

Debye[89]引用热力学的理由将此概念推广．在此理论中，先假设胶团是盘子式的小片．于此团中每加入一个分子，即因碳氢链之接触而放出能．此能的总量与胶团的大小成正比．因此分子聚成胶团时的功是

$$W = N^{3/2}w_e - Nw/_m$$

其中之N是胶团中的表面活性分子数，w_m是一个离子的碳氢链接触时的附着功，w_e是一个常数，与对"头"部离子的静电斥力所作之功有关．以W与N作图，即得一有最低点的曲线．这个N值可当作组成稳定胶团的分子数．在此处可顺便指出，根据光散射的结果，Debye[90]假设十二烷基胺盐酸盐的形状是香肠式的胶团．

近来 Reich[91]指出 Debye 的热力学分析有些错误. 自更精细的分析,他认为自熵的考虑,一个合理大小的 Hartley 胶团比其他模型的好. 这种模型可以和 X 射线衍射的结果统一起来,倘若将实验所得的带解释为散射而不是 Bragg 衍射的结果[92]. 这样分析,实验结果与球型结构并不矛盾. 在此处可以提到 Schulman 和 Riley[93]对球形乳状液质点的 X-射线衍射研究结果. 在此种体系中所得到的衍射(更好地说,散射)图与用胶体电解质溶液所得者类似.

Hoeve 和 Benson[94]对胶团提出了一个统计力学模型. 此模型假设在球形胶团内部的链是似液的,因其运动受到限制,故亲水的"头"就能居留在胶团的表面上. 据此模型得出的结果指示大胶团的结构趋于板状,而小胶团的结构则近于棍状. 虽然此理论预示胶团大小的分布应有一颇显著的最高点,但 Stigter[95]根据电导测定所得出的分布之最高点并不那么显著.

Overbeek[81] 根据热力学,并应用质量作用处理法,结论也是胶团大小的分布应相当窄.

式(2.31)中引入的数量 n,是胶团大小的一种度量,叫作**聚集数**(aggregation number). 前曾指出,n 应在 50—100 之间. 聚集数可以用 Debye[90]首次应用于此问题的光散射法,也可用渗析平衡法[96]或渗透压力法[97]进行程度不同的直接测定.

Harris[98]在总结 1958 年以前的文献时引用的 n 值范围自 3 至 100 以上. 虽然下限已越出了质量作用处理法所预示的范围,但一般还是合理的.

Ludlum[99]和 Becher[100]还曾分别系统研究了负离子表面活性剂和非离子型表面活性剂的结构对胶团大小的影响.

在某些情形下,自光散射的结果也可估计出胶团的形状[90],这在上面已曾提及. Becher[100]的工作指示,倘若亲油的表面活性剂是棍状胶团,亲水的表面活性剂是球形胶团,即可对非离子型表面活性剂的胶团性质之数据作出最好的解释.

此外,Götz 和 Heckmann[101]根据电导的各向异性发展了一

种颇令人感兴趣的实验技术。

§ 2.24. 非水溶剂中的胶团 曾有一个时期对于非水溶剂的体系中是否存在胶团存在疑问。但近年来的研究表明非水溶剂体系的情形和水中的相似。有关这方面的工作可看 Singleterry[102], Sata 和 Sasaki[103], Debye 和 Prins[104], Reerink[105], van der Waarden[106] 和 Pethica[85] 等人的文章*。

§ 2.25. 胶团的时间效应 胶团形成的可逆过程，可能与表面张力和界面张力中所见到的相类似，也不是在所有条件下皆能瞬时达到平衡的。例如将胶团溶液的浓度稀释到 c.m.c. 以下，几小时内皆显示有胶团的特性，如高光散射浊度[107]。

* 近年来的进展可参看 Shinoda 编的《Solvent Properties of Surfactant Solutions》,1967；以及 Kertes 和 Gutmann 的近著（见 Matijević 编的《Surface and Colloid Science》vol.8,1976）——译者注。

参 考 文 献

1. Partington, J. R., "Advanced Treatise on Physical Chemistry," 2, p. 134, London, Longmans Green & Co., 1951.
2. Stefan, J., *Ann. Physik* 29, 655 (1886).
3. Partington, J. R., *op. cit.*, pp. 148–157.
4. Partington, J. R., *op. cit.*, pp. 138–139.
5. Eötvös, R., *Ann. Physik* 27, 448 (1886).
6. Ramsey, R. and Shields, J., *Trans. Roy. Soc.* (London) A184, 647 (1893).
7. Partington, J. R., *op. cit.*, pp. 140–141; cf. also Mitra, S. S. and Chakravarty, D. N., *Naturwissenschaften* 43, 273 (1956); Volyak, L. D., *Teploenergetika* 5, No. 7, 33 (1958); Rykov, V. I., *Uchenye Zapiski Kishinev. Univ.* 14, 37 (1954).
8. Dupré, A., "Théorie Méchanique de la Chaleur," p. 393, (1869).
9. Antonoff, G., *J. Chim. Phys.* 5, 372 (1907).
10. Adam, N. K., "The Physics and Chemistry of Surfaces," 3rd Ed., p. 214, London, Oxford University Press, 1941.
11. Partington, J. R., *op. cit.*, p. 170 (esp. footnote 7).
12. Girifalco, L. A. and Good, R. J., *J. Phys Chem.* 61, 904 (1957).
13. Fowkes, F. M., *J. Phys. Chem.* 66, 382 (1962).
14. Partington, J. R., *op. cit.*, p. 163.
15. Young, T., *Proc. Roy. Soc.* (London) 95, 65 (1805).
16. Harkins, W. D., "The Physical Chemistry of Surface Films," p. 280, New York, Reinhold Publishing Corp., 1952.
17. Adam, N. K., *op. cit.*, p. 179.
18. Adam, N. K., *Nature* 180, 809 (1957).
19. Young, T., "Works," ed. Peacock, 1, 432.
20. Harkins, W. D., *op. cit*, p. 282.
21. Harkins, W. D., *op. cit.*, p. 23.
22. McBain, J. W., "Colloid Science," p. 59, Boston, D. C. Heath & Co., 1950.
23. Pockels, A., *Nature* 43, 437 (1891).
24. Rayleigh, L., *Phil Mag.* 48, 331 (1899).
25. Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.* 39, 1869 (1917).
26. Adam, N. K., *op. cit.*, pp. 17–33.
27. Harkins, W. D., *op. cit.*, pp. 121–128.
28. Trurnit, H. J. and Lauer, W. E., *Rev. Sci. Instr.* 30, 975 (1959); Mann, J. A., Jr. and Hansen, R. S., *ibid.* 31, 961 (1960).
29. Harkins, W. D., *op. cit.*, pp. 106–113.
30. Adam, N. K., *op. cit.*, pp. 50–51.
31. Hartley, G. S., "Paraffin-Chain Salts," p. 45, Paris, Hermann et Cie., 1936.
32. Winsor, P. A., "Solvent Properties of Amphiphilic Compounds," p. 2, London, Butterworth Scientific Publications, 1954.
33. Davies, J. T. and Rideal, E. K., "Interfacial Phenomena," pp. 217–281, New York, Academic Press, 1961.
34. Hardy, W. B., *Proc. Roy. Soc.* (London) A86, 634 (1911); A88, 303 (1913).
35. Traube, I., *Ann.* 265, 27 (1891).
36. Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc* 39, 1848 (1917).
37. Aronow, R. H. and Witten, L., *J. Chem. Phys.* 28, 405 (1958).
38. McBain, J. W., Ford, T. F., and Wilson, D. A., *Kolloid-Z.* 78, 1 (1937).
39. Fischer, E. K. and Gans, D. M., *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 49, 371 (1946).
40. Harkins, W. D. and Zollman, H., *J. Am. Chem. Soc.* 48, 69 (1926); Harkins, W. D., *op. cit.*, p. 90.
41. Becher, P., *J. Colloid Sci.* 18, 665 (1963).
42. Gibbs, J. W., *Trans. Conn. Acad. Sci.* 3, 391 (1876); "Collected Works," 1, p. 230, New Haven, Yale University Press, 1928.
43. A condensed proof is given by Adam, N. K., *op. cit.*, cf. also Moilliet, J. L., Collie, B., and Black, W., "Surface Activity," 2nd Ed., pp. 64–79, Princeton, D. van Nostrand Co., 1961; Davies, J. T. and Rideal, E. K., *op. cit.*, pp. 196–201.
44. De Witte, L., *Helv. Chim. Acta* 42, 583 (1959).
45. Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.* 36, 408 (1940).
46. Scatchard, G., *J. Phys. Chem.* 66, 618 (1962).
47. Miles, G. D. and Shedlovsky, L., *J. Phys. Chem.* 48, 57 (1944).
48. Bulkeley, R. and Bitner, F. G., *Bur. Standards J. Research* 5, 951 (1930).
49. Wohl, K., *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 46, Art 6, 204 (1946).
50. Robinson, J. V., *Abstracts* 124th A.C.S. Meeting (Sept. 1953)
51. Harrold, S. P., *J. Phys. Chem.* 63, 317 (1959).
52. McBain, J. W., *op. cit.*, pp. 68–79.
53. Adam, N. K., *op. cit.*, pp. 113–115.

54. McBain, J. W., and Humphreys, C., *J. Phys. Chem.* **36**, 300 (1932); McBain, J. W. and Swain, R. L., *Proc. Roy. Soc.* (London) **A154**, 608 (1936); McBain, J. W. and Wood, L. A., *ibid.* **A174**, 286 (1940).
55. Wilson, A., Epstein, M. B., and Ross, J., *J. Colloid Sci.* **12**, 345 (1957).
56. Haydon, D. A. and Philips, J. N., *Trans. Faraday Soc.* **54**, 698 (1958).
57. Nilsson, G., *J. Phys. Chem.* **61**, 1135 (1957); Flengas, S. N. and Rideal, E. K., *Trans. Faraday Soc.* **55**, 339 (1959).
58. Cockbain, E. G., *Trans. Faraday Soc.* **50**, 874 (1954).
59. Adam, N. K., *op. cit.*, pp. 115–121.
60. Rayleigh, L., *Nature* **41**, 566 (1890)
61. Sutherland, K. L., *Rev. Pure Appl. Chem. (Australia)* **1**, pp. 35–50, (1951).
62. Burcik, E. J. and Newman, R. C., "A Fundamental Study of Foams and Emulsions," OTS Report PB 111420, Dept. of Commerce, Washington, D. C.
63. Defay, R. and Hommelen, J. R., *J. Colloid Sci.* **14**, 401, 411 (1959).
64. Garner, F. H., and Mina, P., *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1607, 1616 (1959).
65. Hansen, R. S. and Wallace, T. C., *J. Phys. Chem.* **63**, 1085 (1959).
66. Signer, R. and Berneis, K., *Z. Naturforsch.* **12b**, 261 (1957).

67. McBain, J. W., Laing, M. E., and Titley, A. F., *J. Chem. Soc.* **115**, 1279 (1919).
68. McBain, M. E. L., Dye, W. B., and Johnston, S.A., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3210 (1939).
69. Ralston, A. W. and Hoerr, C. W., *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 97, 772 (1942); **65**, 976 (1943).
70. Lottermoser, A. and Puschel, F., *Kolloid-Z.* **63**, 175 (1933).
71. Wright, K. A., Abott, A. D., Sivertz, V., and Tartar, H. V., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 549, 552 (1939).
72. McBain, J. W. and Bolduan, O. E. A., *J. Phys. Chem.* **47**, 94 (1943).
73. Hess, K. and Suranyi, L. A., *Z. Physik. Chem.* **A184**, 321 (1939).
74. McBain, J. W. and Salmon, C. S., *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 426 (1920).
75. Adam, N. K. and Pankhurst, K. G. A., *Trans. Faraday Soc.* **42**, 523 (1946).
76. Tartar, H. V. and Wright, K. A., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 539 (1939).
77. McBain, J. W. in Alexander, J. (Ed.), "Colloid Chemistry," **5**, pp. 102–103, New York, Reinhold Publishing Corp., 1944.
78. See Moilliet, J. L., Collie, B., and Black, W., *op. cit.*, pp. 24–25, for a well-argued contrary view.
79. Preston, W. C., *J. Phys. & Colloid Chem.* **52**, 84 (1948).
80. Jones, F. E. and Bury, C. R., *Phil. Mag.* **4**, 841 (1927).
81. Overbeek, J. Th. G., *Chem. Weekblad* **54**, 687 (1958).
82. Grindley, J. and Bury, C. R., *J. Chem. Soc.* **1929**, 679.
83. Davies, D. G. and Bury, C. R., *J. Chem. Soc.* **1930**, 2263.
84. Hutchinson, E., Inaba, A., and Bailey, L. G., *Z. Physik. Chem.* (Frankfurt) **5**, 344 (1955).
85. Pethica, B., *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 3rd*, Cologne, 1960, **1**, 212–226.
86. Hess, K., *Fette u. Seifen* **49**, 81 (1942); cf. Harkins, W. D., *op. cit.*, pp. 329–330, for additional references.
87. Mattoon, R. W., Stearns, R. S., and Harkins, W. D., *J. Chem. Phys.* **15**, 209 (1947); **16**, 644 (1948).
88. Harkins, W. D., Mattoon, R. W., and Corrin, M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 220, (1946), *J. Colloid Sci.* **1**, 105 (1946).
89. Debye, P., *J. Phys. Chem.* **53**, 1, (1949).
90. Debye, P. and Anacker, E. W., *J. Phys. & Colloid Chem.* **51**, 18 (1947).
91. Reich, I., *J. Phys. Chem.* **60**, 257 (1956).
92. Corrin, M. L., *J. Chem. Phys.* **16**, 844 (1948).
93. Schulman, J. H. and Riley, D. P., *J. Colloid Sci.* **3**, 383 (1948); Schulman, J. H. and Friend, J. A., *ibid.* **4**, 497 (1949).
94. Hoeve, C. A. J. and Benson, G. C., *J. Phys. Chem.* **61**, 1149 (1957).
95. Stigter, D., *Rec. trav. chim.* **73**, 611 (1954).
96. Klevens, H. B. and Carr, C. W., *J. Phys. Chem.* **60**, 1245 (1956).
97. Harrap, B. S. and O'Donnell, I. J., *J. Phys. Chem.* **58**, 1097 (1954).
98. Harris, J. C., *Soap, Chem. Specialties* **34**, No. 6, 50–53, 180–181; No. 7, 47–49, 91–92 (1958).
99. Ludlum, D. B., *J. Phys. Chem.* **60**, 1240 (1956).
100. Becher, P., *J. Colloid Sci.* **16**, 49 (1961).
101. Götz, K. G. and Heckmann, K., *J. Colloid Sci.* **13**, 266 (1958).
102. Singleterry, C. R., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **32**, 446 (1955).
103. Sata, N. and Sasaki, H., *Kolloid-Z.* **152**, 76 (1957).
104. Debye, P. and Prins, W., *J. Colloid Sci.* **13**, 86 (1958).
105. Reerink, H., *Chem. Weekblad* **54**, 721 (1958).
106. van der Waarden, M., *Chem. Weekblad* **55**, 494 (1959).
107. Nash, T., *J. Appl. Chem.* **8**, 440 (1958); *Nature* **182**, 1536 (1958); *J. Colloid Sci.* **14**, 59 (1959); Becher, P. and Clifton, N. K., *J. Colloid Sci.* **14**, 519 (1959).

第三章　乳状液的物理性质

从组织及章节长短考虑，我们将乳状液的 性质与其稳定性的问题分开讨论．其实它们是不能分开的．乳状液基本上是不稳定的体系，一部分是粗分散体，一部分是胶体．乳状液的性质在很大程度上决定于其组成及制备的方法．它们的物理性质也正是决定其稳定性的因子．

在此章中我们叙述乳状 液的某些性质． 根据讨论的方便，还有一些性质将在下章中作为乳状液理论的一部分来讨论*．

质点的大小及其分布

§ 3.1. 总论　在第一章乳状液 的定义中我们 说在乳状液中分散相是直径大于 0.1 微米的液珠．其实很少乳状液 的 液 珠 直径小于 0.25 微米，最大的比此值约高一百倍．表 3-1（摘自 Sutheim[1]）是乳状液珠的大小与其他天然及人造体系的比较．

标出范围就意味着在同一个乳状液中液珠也远远不是一样大的．将来要证明，在其他条件相同时，若是一个乳状液的分布曲线指示小半径的液珠最多，而且这个高峰很窄（此点没有前一点重要），这就代表稳定性最大的情况．因此倘若分布曲线随着时间改变，最高峰向大半径移动，而且越来越宽，就表示乳液不稳定．

图 3-1 是 Fischer 和 Harkins[2]所 得的分布 随着时间 如何改变的结果．他们的体系是辛烷在 0.005 M的油酸 钠或 0.005M油酸铯中的乳状液．自图即可看出，在七日之内分布起了 很大的变化；二种乳化剂的结果完全类似．若以 0.1M的皂为乳化剂，则经

* 关于乳状液的性质，特别是流变性质 和电学性质的近 代发展，有兴趣者还可参考 Sherman 编的«Emulsion Science»，(1968)——译者注。

表 3-1 质点大小的比较[7]

范围	可见性	状态名称	天然实例（微米）		乳状液及油漆的实例（微米）	
10^{-1}厘米	可目睹		蛙卵	1000		
			细砂	500		
		粗分散系				
10^{-2}厘米			阿米巴	100		
	目睹极限（约50微米）		土豆淀粉	45—110	325 筛孔	44
					粗色料	30
			玉蜀黍淀粉	15.20	粗乳状液	5—25
10^{-3}厘米		细分散系			1250 筛孔	10
			红血球	7.5—8.5	乳中油珠	5—10
	显微镜下可见		米淀粉	3—7		
					最细矿物色料	2—3
10^{-4}厘米		乳状液	普通细菌（斑疹伤寒菌）	1	均化乳中油珠	1—2
					上等乳漆中油珠	0.5—1.5
	显微镜极限（约0.25微米）		可见光波长	0.4—0.65	沉淀色料	0.3—0.8
			胶状金	0.2	最细乳液	0.25
			最小细菌	0.1	灯黑	0.1
10^{-5}厘米		胶状分散系		毫微米		毫微米
			过滤性病毒	30		
10^{-6}厘米	超显微镜极限（5—10毫微米）				胶状炭黑	10—30
			最大的分子（蛋白质）	6		
	电子显微镜范围	分子				
			十六烷酸链长	2.4		
10^{-7}厘米						
	任何方法皆不可见		CH_3	0.14		
10^{-8}厘米		原子	H_2	0.1		

过四年之久封在玻管内的乳状液仍无多大的变化。稳定性随着乳化剂的浓度而表示很大差别的原因将来要详细讨论(§ 4.2)，但在此处可以指出，这和界面为乳化剂所盖住的多少有关。

有时也会遇到相反的情况，即在一乳状液中一个宽的分布会自动变成窄的。例如 Wright[3]发现，经过放置之后，油田乳状液的颗粒变大，但是同时也更均匀。King 和Mukherjee[4]以及 Jellinek 和 Anson[5]研究用高分子量的胶体(如明胶)所稳定的乳状液，也得到类似的结果。

此种现象在实际制备乳状液时常常遇到。Wiley[6]将其叫作“极限聚结”。Lewis[7] 认为在乳状液中颗粒的大小有一个一定的临界值。此种说法肯定没有普遍性，但是用细粉末所稳定的乳状

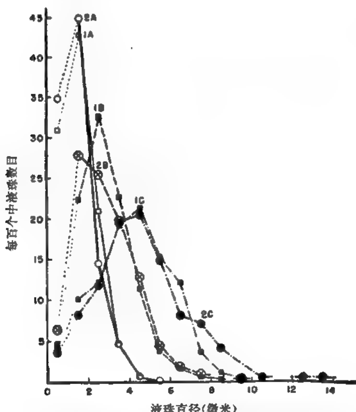


图 3-1 在用 0.005 M 油酸钠、油酸铯乳化的辛烷乳状液中颗粒分布随时间之改变(在七日之内有剧烈的改变)[2]

液却常常如此[6]。

Heller, Rowe, Barg 和 Watson[8]研究了粗分散体系的部分聚沉对颗粒大小分布曲线的影响，他们认为聚沉的主要是小颗粒。我们将在叙述乳状液稳定性问题(第四章)时讨论这种现象的影响。

乳状液颗粒大小与其制备方式的关系曾经Jürgen-Lohman[9], Kiyama, Kinoshita 和 Suzuki[10]等人研究过。Rajagopal[11]研究过超声波乳化的影响。这些结果将在第七章中讨论。

虽然通常以 0.1 微米(10^{-5} 厘米)为乳状液珠半径的下限，但 Bowcott 和 Schulman[12]发现以皂或长链脂肪醇为稳定剂之透明乳状液(无论是O/W或W/O)的液珠直径可以在100—500埃之间。这个大小的证据是从表示连续相及内相成分的相图得到的。测定沉降速度的结果也与此尺寸相符。

Исакович[13]曾研究过在乳状液中声之传播与颗粒大小的问题。在一个由两种液体所成之乳状液中，声速之热色散，即 Newton 式的恒温压缩与稀疏(rarefactions)，可以在微观规模内在二组分之间发生。但是在宏观规模内，现象仍是 Laplace 式的，即压缩与稀疏皆是绝热的。频率低时才有此种“Laplace-Newton”声速。在一个临界频率此种声速转变成“Laplace-Laplace”式的，即无论是微观还是宏观的，压缩及稀疏皆是绝热的。在此频率温度，波的长度与乳状液中液珠的大小是同数量级的。

即使频率不很高，乳状液对声的阻尼作用也是很可观的。例如一个颗粒直径约为 5 微米的 10％苯之 O/W乳状液对 1.5×10^6 赫兹的声音之阻尼系数(damping coefficient)是 1.5×10^{-2}，比在纯苯中约大一百倍。

颗粒大小分布对乳状液的粘度也有显著影响，后面将详加讨论(§3.6-§3.13)。

既然将颗粒大小分布作为乳状液状态的一个标志，就必须有某种测定和表示此种分布的方法。下面叙述此种分布的表示方法，测定方法将在第十章讨论(§10.25-§10.27)。

§ 3.2. 大小分布的表示方法 大多数实验测得的颗粒大小分布是在各种尺寸范围内的颗粒数目，这类数据用组织图(histogram)法表示最合适。图 3-2 为用组织图法表示的 Sibree[14] 之结果，体系为用油酸钠稳定的粘性石蜡油在水中的乳状液。

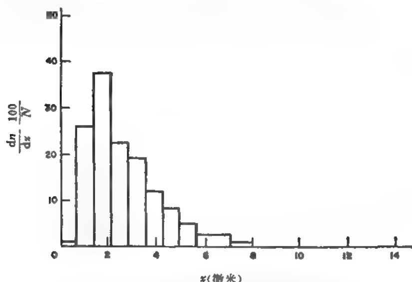


图 3-2 用组织图表示的乳状液的颗粒大小分布

纵坐标为在各种尺寸范围内的液珠的百分数。Sibree 的数据[14]。

这种图示法虽然有用，但更常用的是由这些数据略加假设之后画出的光滑曲线(见下面)。

为了讨论方便，我们应用颗粒大小的平均值。例如，乳状液的颗粒大小可以用与一个假想的单分散乳状液相应的平均颗粒直径来表示。但这并不象表面看来那么简单，因为平均直径可以有多种定义。

例如，若乳状液内总液珠数为 N，总界面积为 S，分散相体积为 V，全部液珠的直径之总和为 D，则可以有六种平均直径[15]

$$\bar{x}_{10}=D/N=\sum x_i n_i/\sum n_i \tag{3.1}$$

$$\bar{x}_{20}=[S/\pi N]^{1/2}=[\sum x_i^2 n_i/\sum n_i]^{1/2} \tag{3.2}$$

$$\bar{x}_{30}=[6V/\pi N]^{1/3}=[\sum x_i^3 n_i/\sum n_i]^{1/3} \tag{3.3}$$

$$\bar{x}_{21}=S/\pi D=\sum x_i^2 n_i/\sum x_i n_i \tag{3.4}$$

$$\bar{x}_{31}=[6\dot{V}/\pi\dot{D}]^{1/2}=[\sum x_i^3 n_i/\sum x_i^2 n_i]^{1/2} \tag{3.5}$$

$$\bar{x}_{32}=6V/S=\sum x_i^3 n_i/\sum x_i^2 n_i \tag{3.6}$$

其中 n_i 是直径为 x_i 的液珠数. 式(3.1)是简单的数均直径,式(3.6)是体积-表面积直径，若要计算平均表面积则必须用到它. 我们将在叙述分布函数的应用时进一步讨论这些平均直径.

前面提到的平均表面积或平均界面积也是乳状液分散度的一种标志,因此常常用到. 如上所述，平均表面积最好由体积-表面积直径算出.

应该指出,由一种实验(例如光散射)测得的平均直径或平均表面积可能是以上所定义的几种平均值中的某一种,因此必须知道所用的方法求得的是哪一种平均值.

在大多数情形下,用一个光滑的连续的数学函数来表示数据是最方便的,这种函数叫做分布函数. 许多分布函数，例如 Rossi[16], Dobrowsky[17], Troesch[18], Jellinek[19] 和 Steidl-Vlcek[20]所导出的,已在统计领域中得到应用.

Schwarz 和 Bezemer[2]对于乳状液的大小分布作了仔细的研究.他们发现数目分布,即各种尺寸的液珠之百分数为

$$\frac{dn}{dx}\frac{100}{N}=\frac{100}{6}\frac{e^{a/X}}{\left(1+\frac{a}{X}+\frac{a^2}{2X^2}+\frac{a^3}{6X^3}\right)}\frac{a^4}{x^5}e^{-a/x} \tag{3.7}$$

其中 n 是直径为 x 的液珠数,N 为液滴总数,a 和 X 为常数,X 是乳状液中最大液珠的直径. 表面积与体积的分布公式也与此相似.

若 a/X 小于 1,式(3.7)可以很小的误差简化成

$$\frac{dn}{dx}\frac{100}{N}=\frac{100}{6}\frac{a^4}{x^5}e^{-a/x} \tag{3.8}$$

由公式可以看出,对于每个分布,最多数目液珠之直径是 a 的函数,对于式(3.7),此值等于 $a/5$. X 及 a 可自实验数据作图求出.

例如图 3-2 是用组织图表示的 Sibree[14]之数据,取 $a=8.7$微

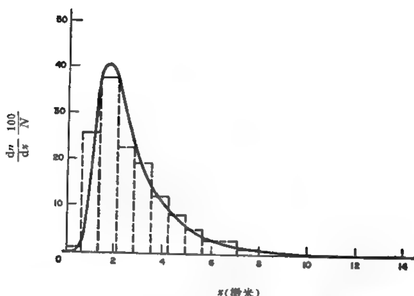


图 3-3　由式(3.7)按 $a=8.7$ 微米，$X=19$ 微米算出的连续分布曲线
虚线为图 3-2 中的组织图 [21]。

米和 $X=19$ 微米，则按式(3.7)计算得出图 3-3 的光滑曲线。用虚线标出的组织图表明两个结果很接近。

用文献中的数据检验上述公式，发现凡是用机械方法，例如用均化器、摇动法或在湍流场中制备的乳状液，实验测得的大小分布都能用上述函数表示。甚至对不稳定的乳状液也适用[15]。但对于通过相转换，蒸气凝聚或电分裂[21]等方法制备的乳状液，实验结果与公式出现偏离。

Rajagopal[22]将乳化看作是一个 Markoff 过程，推导出一个类似的分布函数。Rajagopal 和 Schwarz-Bezemer 公式都属于所谓对数正态型分布函数。Rajagopal[23]还研究了截断校正 (truncation correction)的影响。

Cooper[24]曾以实验测定了很多分布曲线，并对它们作了很详细的统计分析。 Russ[25]对这个问题作过一个简要的讨论。

Griffin[26]研究过液珠大小对乳状液外观的影响，其结果列于表 3-2。

表 3-2 液珠大小对乳状液外观的影响

液珠大小	外观
大液珠	可分辨两相存在
大于1微米	乳白色乳状液
1至0.1微米(约)	蓝白色乳状液
0.1至0.05微米	灰色半透明
0.05以下	透明

如果能用单分散的乳状液进行研究，则某些技术问题将大为简化。Nawab 和 Mason[27]以及 Wachtel 和 La Mer[28] 曾研究过制备单分散乳状液的方法(见§7.10)。

§ 3.3. 勃朗运动 在讨论乳状液珠的大小时可以略提一提勃朗运动。在显微镜下可以看见小质点不断地进行毫无规则的曲折运动。我们将此现象叫作勃朗运动以纪念在1828年首次发现此现象的植物学家。现时知道此种运动是质点为介质分子不断冲撞的结果。

此运动的理论不在本书范围之内，但是 Exner[29]自实验观察到的质点大小对运动速度的影响却和我们有关系。研究藤黄质点在水中的勃朗运动时，他得到下面的结果：

直径 (微米)	速度 (微米/秒)
4	看不出
3	刚能看出
1.3	2.7
0.9	3.3
0.4	3.8

自此结果似乎可以得到这样的结论：在一般的乳状液中，多数液珠没有勃朗运动。但是对于比较小的液珠，预期此种运动是可观

的。这对于稳定性是有影响的。勃朗运动增加质点间碰撞的机会，因此也就增加聚沉的速度。诚然，聚沉达到一定程度后，此种效应即不重要，但是勃朗运动对于小液珠的稳定性仍然是不利的。

浓　　度

除了乳状液中颗粒大小分布情况之外，分散相和乳化剂的浓度也会影响乳状液的各种物理性质。我们将在叙述各种物理性质时讨论这些影响，下面先明确浓度的含义。

在讨论乳状液时，浓度这个名词有两个不同的含义。第一个是与乳状液中两相的相对量有关的。虽然任何表示浓度的方式，如重量%，克分子浓度等等皆可以用，但是在理论讨论中，分散相或内相的体积%或体积分数最为方便。此种优点在讨论粘度及变型时特别显著。

讨论乳状液时第二个应当明确的浓度是乳化剂的浓度。以什么方式来表示此浓度并不十分重要，很常用的是重量%。在阅读文献时务必注意所说的乳化剂浓度是对全体乳状液说的，还是对一相的体积或重量说的。例如一种乳状液可以是用 10 份(重量)油与 90 份(重量)的 0.1% 油酸钠溶液制备的。显然在最后所得的乳状液中，乳化剂(油酸钠)的浓度是小于 0.1% 的。

乳状液的光学性质

关于乳状液光学性质的一些老结果，Clayton[30] 书中有一个很有用的摘要。我们应当承认这是一个为多数研究者所忽视的方面。颗粒大小对乳状液外观的影响前已提过。Bailey, Nichols 和 Kraemer[31]曾有一篇重要论文讨论颗粒大小与光学性质的关系，并对直到那时(1936 年)人们所作过的关于光散射和悬浮体性质的研究加以总结和评论。近年来光散射在高分子研究中之应用，

重新唤起人们对这个技术之注意。近来 Lothian 和 Chappel[32] 从实验方面研究了全散射系数 K、入射光的波长、液珠的折射率、吸收系数和半径，探测器形状等等的相互关系。讨论了精确的计算方法和测定的最佳条件。

§ 3.4. 透明及彩色乳状液 普通的乳状液是不透明的乳色液体。但是前已指出，若颗粒极细则乳状液可以是透明的。用X-射线研究这类乳状液对于界面相的结构提供了有价值的知识[33]。倘若分散相的折射率与连续相的相同，乳状液也可以是透明的。若是二液体的折射率相同，但其色散率不同，则乳状液不透明而是五颜六色的。此即是所谓之彩色乳状液。实际这是 Christiansen 效应[34]的一个特例。

根据 Francis[35] 的实验，在经过障碍的透过光中*这种乳状液呈鲜艳的彩色。此色在障碍处出现，与乳状液的温度及组成皆有关系。所表现之一系列颜色与虹色互补，包括浅红、紫色，但无绿色**。这个现象可用以观察液体在其正常沸点以上的折射率，决定某些三元体系双交点曲线的连结线(tie line)之位置，分析甘油及他种化合物。

§ 3.5. 浊度和 Tyndall 光谱 很多人对乳状液的浊度作过广泛的研究，主要是希望能由此求出乳状液的平均颗粒大小或分布函数。Goulden[36] 对单分散乳状液的浊度作了理论分析，并认为可用于多分散乳状液。Dezelic 和 Kratobvil[37]、Stevenson、Wallach、Heller[38]、Gledhill[39] 和 Wales[40] 用光散射法测定了小颗粒的大小。

Heller[41]、Meehan[42] 和 Kiani[43] 研究过应用高级 Tyndall 光谱测定颗粒大小。

Langlois、Gullberg 和 Vermeulen[44] 用光学方法测定了乳状液的界面面积。他们将一个光学试探器插入乳状液中，用光电方

* 例如自窗户的铁纱透过之光——译者注。

** 这个事实证明此现象与成虹不同，非折射所致，虽然有些物理学家将二者混为一谈——译者注。

法比较透明液体和乳状液对光的透射性．相对的光透射与界面面积的关系可用下式表示之：

$$I_0/I=1+\beta A \tag{3.9}$$

I_0/I 是自透明液体透过的与自乳状液透过的光之强度比例．在此乳状液中原透明液体是外相．A 是界面面积，β 是一个与内相及外相折射率比例 n_d/n_c 有关的常数．他们以实验测定了 β 与 n_d/n_c 的关系，并绘图以表示之．

在谈到测定颗粒大小及其分布的实验方法时（§10.25—§10.27），我们将对其中某些方法作更详细的讨论．

粘　　度

§3.6．总论　自实用及理论观点，对流动的阻力是乳状液的最重要宏观性质之一．在实用中须考虑此种性质是因为有些商品只有合乎一定的粘度规格才合用．使乳状液达到合适的粘度并维持其稳定性及其他所要求的性质不是一个小问题．

自理论观点，粘度测定加上流体力学理论可以供给很多关于乳状液结构的知识，并且常常可以提供研究稳定性的线索．

既然如此，在本节先对于在乳状液体系中可能遇到的粘性流型作一般性的介绍是恰当的*．设在液体中有两个平行的平面，其距离为 Y．将一个平面固定住，而对另一平面加以切力使之向 x 方向以 u 厘米/秒的速度移动．平面间的液体也将随着移动，但各层的速度不同，因而产生速度梯度 $\frac{du}{dy}=D$．基本假设是所加之力 F 与速度梯度及平面面积成正比：

$$F\propto A\frac{du}{dy}=\eta A\frac{du}{dy}=\eta AD$$

对于单位面积，上式即成

$$F/A\equiv\tau=\eta D \tag{3.10}$$

式中之比例常数 η 叫作粘度系数，一般将其不严格的叫作粘度．

* 原文这一段很简略，为使读者易于领会粘度的物理意义，故作了一些补充——译者注．

若以 σ 代表切变(shear)，则 $D=\frac{d\sigma}{dt}$*，因此式(3.10)可写成

$$\tau=\eta\frac{d\sigma}{dt} \tag{3.11}$$

只要是在层流状态，绝大多数简单液体的 τ 皆与 D 成正比。换言之，η 是一个常数，不受速度梯度的影响。此种液体叫作 Newton 型液体**。

但是多数乳状液的流型一般皆是非 Newton 型的，其 η 是剪速的函数。图 3-4 是液体可能表现的四种流型示意图：Newton 型、塑流型、假塑流型及胀流型。Newton型液体已经提过。

在塑性流体(或 Bingham 流体)中物质组成结构以对抗剪力。只要此力尚未达到 τ_y，即所谓屈服点，就不流动。对于塑性流体，τ_y 的定义是流线在剪力轴上的截距(图 3-4)。剪力达到屈服点后，结构即完全破坏，经过一小段弯曲部分后，流线即成直线。此直线的斜率叫作刚性系数。钻井用的泥浆即具有此种流动性质。

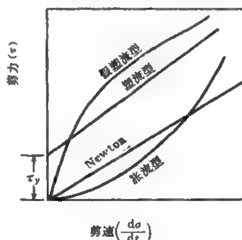


图 3-4 四种流型

假塑流型与前者之别是没有屈服点，但 η 很明显地是剪速的函数。在此种流体中，质点在剪力的影响下显然形成某种结构。

胀流型与假塑流型相反，其粘度系数随着剪速增加。在乳状液中此种流型很少。

除了上述流型外还有所谓之触变及震凝体系。此种体系的流

---

* $\sigma=\frac{dx}{dy}$，$\frac{d\sigma}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\frac{dx}{dy}\right)=\frac{d}{dy}\left(\frac{dx}{dt}\right)=\frac{du}{dy}=D$——译者注。

** Newton 的定义是："液体某些部分由于缺少滑动性而引起的阻力，在其他条件相同时，是与液体的这些部分与其他部分分离的速度成正比的"[46]。

动性质不但是剪速的函数，而且与加剪力的时间长短有关．在触变流型中，η随着时间减少，震凝流型则正相反．具有触变性质的乳状液不算希罕，蛋黄酱即是一例，但具有震凝性者则很少．

非 Newton 型流体的粘度是剪速的函数，因此测定同一液体时可得一系列的粘度值．将这些数值叫作粘度是极其不正确的；比较正确的是现时被广泛采用的表观粘度(亦有人建议[46]用"微分粘度"或"特种粘度"，但未被普遍采用)．若是明白指出所用的剪速，则此数量是不含糊的，可作控制过程之用．但是从理论的观点，此种数值之意义就不很显著了．不幸的是在文献中常常没有说明这些数据是否在 Newton 型情形下得到的，或是否自假塑流型的直线部分得来的．

关于乳状液，Sherman[47] 举出六个可以影响粘度(或表观粘度)的因子：

1．外相的粘度 η_0；
2．内相的粘度 η_i；
3．分散相的体积浓度 ϕ；
4．乳化剂及在界面沉淀的膜之性质；
5．电粘度效应；
6．颗粒大小分布．

以下的讨论即根据这个有价值的分析．

§ 3.7．外相的粘度 几乎在所有的关于乳状液粘度的理论或经验处理中皆将外相的粘度 η_0 当作是决定最后乳状液粘度的最重要数量．多数公式皆指示乳状液粘度与 η_0 成正比．这些公式可用下式表示之：

$$\eta=\eta_0(x) \qquad (3.12)$$

其中之 x 代表一切能影响粘度的性质之总和．Sherman[47] 指出很重要的一点：在许多乳状液中乳化剂溶于外相之内，因此 η_0 应当是此溶液之粘度而不是纯液体的粘度．这一点很重要，特别是用胶体稳定剂(如树胶)之时，因为它们对于粘度有显著的影响．

§ 3.8．内相的浓度 研究乳状液粘度者所最注意的是内相

体积浓度的影响．前已指出(见本章“浓度”节)，在理论讨论中表示浓度的最方便方式是用体积%或体积分数，在下面我们用ϕ代表后者，虽然有些作者却用它表示%。

联系悬浮体粘度η，外相粘度η_0及内相体积分数ϕ的经典公式是Einstein[48]自流体力学理论所导出的：

$$\eta=\eta_0(1+2.5\,\phi) \tag{3.13}$$

不幸此式是一个极限公式．在ϕ大于0.02的体系中可能即不正确，因此其应用范围是极其有限的．但是若正确的用其极限式，则此定律却是精确的：

$$\left[\frac{(\eta/\eta_0)-1}{\phi}\right]_{\phi\to0}\equiv\left[\frac{\eta_{sp}}{\phi}\right]_{\phi\to0}=2.5 \tag{3.14}$$

$\eta/\eta_0\equiv\eta_r$，叫作相对粘度；$\eta_r-1\equiv\eta_{sp}$，后者叫作比粘度*．有许多作者企图用ϕ的幂级数来修正式(3.13)．此类公式的通式是：

$$\eta=\eta_0(1+\alpha_0\phi+\alpha_1\phi^2+\alpha_2\phi^3+\cdots) \tag{3.15}$$

式中α_0、α_1和α_2为常数，α_0常取作2.5，和式(3.13)相同．

Guth、Gold和Simha[49]自理论导出α的数值，得到

$$\eta=\eta_0(1+2.5\,\phi+14.1\,\phi^2) \tag{3.16}$$

此式将应用范围推广到$\phi\sim0.06$．在对于液体石蜡的及沥青的乳状液研究中，Eilers[50]发现他的实验数据可用

$$\eta_{sp}=2.5\,\phi+4.94\,\phi^2+8.79\,\phi^3 \tag{3.17}$$

表示之．此式可以视为是公式(3.15)的一种形式．

Sherman[51]曾用在不同乳化剂浓度下的一种W/O乳状液考验无限稀释时的Einstein公式(3.14)及Guth-Simba公式(3.16)，其结果见于表3-3．自表中数据可见，在极限形式下实验结果与Einstein公式所要求的常数2.5大致相符．但另一方面，这些数据支持这样的观点，即液珠间的相互作用(以Guth-Simha公式中的ϕ^2项来测量)比其理论所预言的为小．

Oliver和Ward[52]的研究显示出一个与幂级数式公式有关之

---

* 注意：η_r和η_{sp}皆是无因次的数值，并非粘度；——译者注。

表 3-3 W/O乳状液的Einstein常数和Guth-Simha常数[61]

乳化剂浓度(%)	$\left[\frac{\eta_{sp}}{\phi}\right]_{\phi\to 0}$ (Einstein)	$\left[\frac{\eta_{sp}-2.5\phi}{\phi^2}\right]$ (Guth-Simha)
1.0	2.27	9.71
2.0	2.60	2.27
3.5	2.27	6.66
5.0	2.75	0.00

有意思的事实。他们用各种分布不同的固体小球制成模型乳状液，并用不同类的粘度计测定其粘度。分析了所得数据之后，他们发现在 ϕ 达到 20% 或稍高一点的范围内，以 $1-\frac{1}{\eta_r}$ 与 ϕ 作图可得直线。以代数式表示之即是

$$\eta_r=\frac{1}{1-k\phi}=1+k\phi+k^2\phi^2+k^3\phi^3+\cdots \tag{3.18}$$

此式的形式与(3.15)相同，只是各常数之间有关系。表 3-4 是 Oliver 和 Ward 自他们自己的及他人的实验所算出的 k 值。自表立即可以看出，各 k 值皆与 Einstein 常数 2.5 相近，ϕ^2 项的系数约为 6.25，与 Guth-Simha 的 14.1 很不相同。

表 3-4 模型乳状液的 Oliver-Ward 常数[62]

粘度计类型	悬浮质点大小的比例	浓度范围(体积%)	k
毛细管	1)	0—15+	2.41[63]
转筒	2.0:1	0—15+	2.57[64]
升球	1.8:1	0—20+	2.41[65]
升球	1.2:1	0—20+	2.77[65]
转筒	1.4:1	0—20	2.56[66]
毛细管	1.4:1	0—35	2.42[67]
毛细管	1.2:1	0—25	2.38[56]
毛细管	5.0:1	25—35	2.34[50]
毛细管	1.6:1	0—30	2.45[52]

1) 所用的是死的酵母细胞，大小比例不知。其余皆是完善的球形。

Sherman[60]近来对这方面的工作作了总结。表 3-5 列出的是不同工作者得到的公式(3.15)之常数值。

表 3-5 不同工作者得出的公式(3.15)之常数[60]

α_0	α_1	α_2	文献
	固体质点的悬浮液		
2.5	2.5		[61]
2.5	4.7		[62]
2.5	4.94	8.78	[50]
2.5	8.0		[53]
2.5	12.6		[63]
2.5	14.1		[49]
2.5	(ϕ>5.0%)		[64]
	稀乳状液		
4—5		(W/O 乳状液)	[65]
2.3—2.8	0—9.7	(W/O 乳状液)	[66]
1.5—2.3	1.6—8.5	(O/W 乳状液)	[67]
2.6—5.0		(O/W 乳状液)	[68]

Richardson[69]自理论导出一个形式完全不同的公式。他主张在任何指定的剪速,乳状液粘度与体积浓度的关系是指数的:

$$\eta=\eta_0 e^{k\phi} \quad \text{或} \quad \ln(\eta/\eta_0)=k\phi \tag{3.19}$$

研究以油酸钠、三乙醇胺油酸盐或皂素为稳定剂的 O/W 乳状液,Broughton 和 Squires[70]在上式中加了一个常数:

$$\ln(\eta/\eta_0)=k\phi+a \tag{3.20}$$

Simpson[71] 研究以聚乙烯乙酸-邻苯甲酸钠为稳定剂的硝棉乳漆,发现式 (3.20) 可以应用。在这些体系中,只有浓度低于某临界值时,流型才是 Newton 型的,超过此值,即有屈服点。

Mooney[72]提出了一个类似的对数关系

$$\ln\eta/\eta_0=\frac{2.5\phi}{(1-z\phi)} \tag{3.21}$$

式中 z 即所谓"自挤因子(self-crowding" factor)"。

一般地说,乳状液中的分散相若大于 50%,其性质即常 常 和

Newton 型流体相去甚远．对此种体系，Hatschek[73] 导得下面的著名公式：

$$\eta=\eta_0\left[\frac{1}{1-\phi^{1/3}}\right] \tag{3.22}$$

通常皆认为此式对于乳状液适用，然而我们仍应当小心．Hatschek 本人指出，此式只在流型曲线的直线部分才可以使用，但是用此式者常常忽略了这个限制(我们也应当指出，虽然出了合理的浓度范围，有时结果却不错)。

Sibree[14,74]研究了很多石油在水中的乳状液，发现须将 Hatschek 公式加以修正：

$$\eta=\eta_0\left[\frac{1}{1-(h\phi)^{1/3}}\right] \tag{3.23}$$

其中之常数 h 叫做体积因子．对于多种颗粒分布不同的 O/W 乳状液，Sibree 发现 h 与 1.3 很相近．表 3-6 是 Sibree 的一部分数据．自表中数据可得这样的结论：液珠的体积比所期望者约大 30%．在沥青乳状液的研究中 Gabreil[75] 建议这个结果可能是油珠被水化所致．这个机构的可能性不大；特别是自 Broughton 和

表 3-6　粗及细的O/W乳状液之 Sibree 常数 h[14]

乳状液类型	油　相	η/η_0(实)	ϕ(计)	ϕ(实)	$h\left(=\frac{\phi(计)}{\phi(实)}\right)$
粗(颗粒自 220 至 20 微米)	透明石油	7.2	0.639	0.50	1.28
		16.4	0.828	0.60	1.38
		26.4	0.890	0.682	1.30
		78	0.962	0.78	1.28
粗(颗粒自 340 至 20 微米)	粘石油	9.3	0.711	0.48	1.48
		18	0.786	0.576	1.36
		33	0.912	0.656	1.39
		79	0.962	0.753	1.28
细(颗粒≤10微米)	透明石油	8.6	0.690	0.50	1.38
		12.8	0.784	0.55	1.42
		19.0	0.850	0.576	1.48
		190	0.984	0.692	1.42
		900	0.997	0.72	1.40

Squires[70] 的结果看来，在 $\phi=0.40$ 至 0.75 的范围内，h 小于 1，这种可能性更小了．他们还发现 h 值有时因浓度增加而降低．

Sibree 本人指出，因为他的乳状液是用同一外相制备的，而且皆是用油酸钠为稳定剂，h 值可能与乳化剂浓度有关系．有些作者曾研究过乳化剂浓度和类型对于 h 及各公式中的常数之影响．这些结果将在后面讨论(§3.10)．

Eilers[50]研究了 Brédee 和 de Booys[76]公式

$$\eta_r=\left[\frac{1+2.5\,\phi}{6(1-\phi)}\right]^{8} \tag{3.24}$$

对乳状液的应用．他的乳状液内相是无塑性、不水化的真正球形质点，其本身之粘度很大．在此研究中，他用松香钾皂的水溶液(中含过量的碱)作为连续相，按照工业方法制备了沥青乳状液．他用了两种沥青，一种含水溶物极少(所谓之 albino 沥青)，另一种自市售 Venezuelan 沥青制得粘度是用毛细管粘度计测定的．ϕ 值在 0 与0.65 之间，式(3.24)可以应用．浓度再高些，计算值就太小．考虑到在高浓度时堆积对流动的影响，以及在低浓度之时结果与 Einstein 公式必须符合 Eilers 建议将(3.24)修改成：

$$\eta_r=\left[\frac{1+2.5\,\phi}{2(1-a\phi)}\right]^{2} \tag{3.25}$$

其中之 $a=1.35$．用此式算得的粘度比实验值略低．若用 $a=1.28$，则与第一种乳状液的数据相符，对第二种乳状液则须用 $a=1.30$．此常数之值与 Sibree 的常数极近可能是偶然的．

在研究浓度在 0—60%的橡浆乳状液时，Maron 和 Madow[77] 指出应考虑浓度增加时液珠互相拥挤的影响．为照顾这一点，他们用下列公式：

$$\ln(\eta/\eta_0)=xZ \tag{3.26}$$

式中之 $Z=y\phi/(1-y\phi)$，x 和 y 皆是常数．

在此处应指出，联系粘度与浓度的公式很多．这些公式皆可化成(3.15)的形式．虽然这些公式不是为乳状液而提出的，但其中有几个对于某些乳状液却可应用．属于此类者有 Arrhenius[78]

的两个（其中一个与 Richardson[69]的相同），及Fikentscher[79]，Papkov[80]，Houwink[81]，Fikentscher和Mark[82]，Sakurada[83]，Baker 和 Mardles[84] 等的公式。

§ 3.9. 内相的粘度 内相粘度的影响尚未经过很多的考虑。Taylor[85]扩充了 Einstein 的经典公式(3.13)，他假设界面膜只将切向应力(tangential stress)自一相传至另一相，得到：

$$\eta=\eta_0\left\{1+2.5\,\phi\left(\frac{\eta_i+\frac{2}{5}\eta_0}{\eta_i+\eta_0}\right)\right\} \tag{3.27}$$

其中 η_i 是内相的粘度。应予指出，相浓度项的系数[即式(3.15)中的 α_0]可写成：

$$\frac{\frac{5}{2}p+1}{p+1}$$

式中 $p=\eta_i/\eta_0$。根据 Taylor 公式，当 p 由 0 增至∞时，α_0 由 1 变到 5/2(Einstein 公式的常数)。

式(3.27)中引进了与内相粘度有关的一项

$$\left[\left(\eta_i+\frac{2}{5}\eta_0\right)\Big/(\eta_i+\eta_0)\right]$$

为的是照顾在剪力作用下液珠会流动的情况。在推导中假设液珠具有流体的性质。但是 Bond 和 Newton[86]证明，若其半径小于某一临界值，则为粘度更大的液体所包围之液珠象是固体的。自对于稳定乳状液研究，Richardson[69]，Broughton 和 Squires[70] 等人的实验也证明，至少在他们的实验情况下，液珠小到具有固体的性质。

图 3-5 和图 3-6 是根据 Taylor 理论在液滴内部应该存在的环流线图的类型。图 3-5 中 p 为1，图 3-6 中 p 为¼。Bartok 和 Mason[87] 的结果表明，在合适的条件下确实观察到这种环流线图。

Nawab 和 Mason[67]指出，存在这种环流的一些乳状液相当准

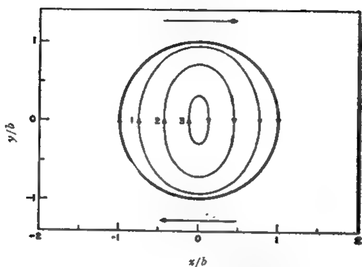


图 3-5 $p=1$ 时液珠内环流[67]

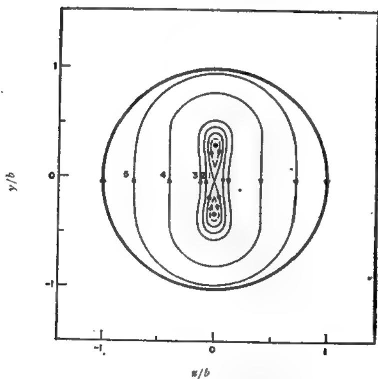


图 3-6 $p=1/4$ 时液珠内的环流[67]

确地符合 Taylor 公式，另一些则不太符合。他们认为这是由于内部环流被带些刚性的界面膜所抑制，以致液滴象是刚性颗粒的缘故。Taylor 理论还要求液滴在剪切下保持球形。但在高剪速下(参见§7.5)这是不可能的，故可预期将与公式(3.27)发生偏离。

Nawab 和 Mason 的结果与 Oldroyd[88]自细致的流体力学分析(§3.11)所得之结果是一致的。Oldroyd 计算了稀乳状液的弹性。在此乳状液中他假设二液体皆是不可压缩的。弹性的来源是两相间的界面张力。体系的弛豫(relaxation)及推迟(retardation)时间与液珠的直径成正比，与界面张力成反比。Oldroyd 也计算了乳化剂的膜在界面滑脱(slip)的影响。

研究奶脂在去油奶中的乳状液之粘度时，Leviton 和 Leighton[89]修改了 Taylor 公式，引进了一个分散相的体积分数 ϕ 的幂级数，以使其可用于高浓度：

$$\ln\frac{\eta}{\eta_0}=2.5\left(\frac{\eta_i+\frac{2}{5}\eta_0}{\eta_i+\eta_0}\right)(\phi+\phi^{5/3}+\phi^{11/3}) \qquad (3.28)$$

ϕ 值低时，式(3.28)复化成(3.27)。

以上提到的研究皆是关于 O/W 型乳状液的。Sherman[90]对于 W/O 乳状液作了平行的研究。这些乳状液的 ϕ 约为 70%；它们有塑性及屈服点。表 3-7 中所列者是甘露醇油酸酯和山梨醇油酸酯在一矿物油(其粘度是 0.250 泊，21℃)中的乳状液之粘度及屈服点。他的结论也是：η_i 不重要，但内相的化学成分却极其重要。例如用当量的丙二醇、甘油或山梨醇水溶液及非离子型乳化剂所制成之乳状液的粘度大致相同，但是再加 2%胶体炭为稳定剂时，丙二醇乳状液的粘度就比其他二种低多了。对此现象的解释是丙二醇使炭的润湿平衡发生了变化。

总结起来，流体力学理论指示，内相的粘度可产生影响，倘若液珠的性质是流体的；倘若在实验的情形下液珠象是固体的，则它的化学性质有更大的影响。在某种意义上这是很幸运的事，因为这样我们就可以从固体小球悬浮体的模型实验以明了悬浮体系，特

表 3-7 W/O 乳状液的粘度及屈服点[1)][90]

乳化剂的%浓度	粘　度　(泊)		屈　服　点	
	甘露醇酯	山梨醇酯	甘露醇酯	山梨醇酯
0.5	3.09	液态	579	—
1.0	—	1.92	—	681
1.1	3.11	—	681	—
2.0	3.18	3.78	920	834
4.0	3.51	3.83	954	919
5.0	3.89	—	988	—
6.0	4.20	3.73	1022	971
7.0	3.99	—	1022	—
8.0	3.99	3.73	1022	1260

1) $\phi=0.66$; 测定温度$=21.0\pm0.1$°C.

别是乳状液的许多流动性质。

§ 3.10. 界面膜与乳化剂　前面已经指出，界面膜的存在会影响液珠内的环流，因而影响乳状液的粘度。界面膜及其性质是由乳化剂本身造成的，但直到近来人们才注意到界面膜和成膜的乳化剂对粘度的关系。Toms[91]详细研究了正己烷、环已烷、二甲苯、甲苯、十氢萘、苯、四氢化萘、苯胺、氯苯、硝基苯及氯仿之 O/W 乳状液。他所用的乳化剂有十二酸及油酸的钠盐，有十二酸、十四酸及油酸的钾盐。在计算公式(3.23)中的体积因子 h 时我们曾用过 Toms 的结果，表 3-8 中所列的是他的一大部分数据。

自表 3-8 中数据可以看出，虽然 h 的平均值与理论值(1.3)相去不远，但各数据间的出入可以很大。这可能是因为乳化剂或内相不同。乳化剂浓度的影响似乎很小，至少在所研究的范围之内是如此。Toms 假设有机液体，皂及水互相溶解以解释他的结果。根据他的意见，粘度所以改变(亦即 h 不同)可能有三种原因：

1. 一部分的皂进入油相与之成凝胶。这就使界面膜之刚性和液珠变形之难易发生改变。

2. 在界面的皂可以改变二液体的相互分散度，因而改变了体积比例 ϕ。

表 3-8 几种有机液体的O/W乳状液之体积因子 h 值[51]

内相	钠皂				钾皂					
	十二酸盐		油酸盐		十二酸盐		十四酸盐		油酸盐	
	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)
正己烷	1.30	1.28	1.20	1.16	1.30	1.26	1.29	1.27	1.20	1.16
环己烷	1.30	1.31	1.19	1.20	1.30	1.29	1.31	1.31	1.20	1.17
二甲苯	1.33	1.33	1.24	1.20	1.32	1.31	1.34	1.34	1.24	1.19
甲苯	1.31	1.34	1.15	1.14	1.32	1.30	1.32	1.33	1.18	1.16
萘烷	1.35	1.34	1.30	1.30	1.36	1.34	1.34	1.34	1.32	1.29
苯	1.27	1.29	1.12	1.12	1.28	1.26	1.25	1.25	1.12	1.11
四氢化萘	1.35	1.35	1.32	1.31	1.36	1.36	1.36	1.40	1.32	1.31
苯胺	1.30	1.25	1.40	1.42	1.26	1.18	1.37	1.30	1.38	1.41
氯苯	1.32	1.34	1.16	1.15	1.32	1.33	1.34	1.34	1.17	1.15
硝基苯	—	1.29	1.29	1.26	—	1.32	1.32	1.34	1.30	1.28
氯仿	—	1.28	1.10	1.11	1.24	1.25	1.27	1.23	1.12	1.13

1) 0.001 M 皂/100 厘米^{3}乳状液.
2) 0.002 M 皂/100 厘米^{3}乳状液.

3. 有机液体穿过界面层可导致皂的胶团在水相之胶溶,因而改变了 η_0。

和在这方面的多数研究一样,以上研究皆是属于 O/W 型乳状液的。近来 Sherman[51] 很详细地研究了表面膜对于 W/O 型乳状液粘度的影响。今将他的一些结果摘抄于表 3-9。这些数据说明乳化剂的浓度对于乳状液粘度的关系。表中之 η_{sp}/ϕ 是自粘度数据算出的 Einstein 常数。自此数量之改变可以看出乳化剂的浓度有很大的影响,同时也指示分散相的浓度越大,则 Einstein 公式与事实相去越远。

表中末一行的结果也是很重要的。Sherman 所研究的主要是 W/O 型的乳状液,但体积浓度大到某程度时,体系即呈变型(inversion) 现象,这就是说,内外相的关系倒转了,W/O 型变成 O/W 型。这是一个重要的普遍现象,在第五章中还要讨论。在此处我们所注意的只是变型对于粘度的影响。图 3-7 代表有变型现象时

表 3-9 乳化剂浓度和体积浓度对 W/O 乳状液粘度之影响[81]

乳化剂 (%)	分散相 (重量%)	ϕ	乳状液滴度的倒数 η(泊) (21.0±1°C)	η_0(泊) (21.0±0.1°C)	η_{sp}/ϕ	乳状液类型
1.0	10.0	0.0884	0.304	0.218	4.445	W/O
	20.0	0.1792	0.375	0.219	3.967	
	30.0	0.2727	0.500	0.220	4.653	
	40.0	0.3687	0.656	0.223	5.282	
	50.0	0.4669	0.937	0.225	6.784	
	60.0	0.5676	1.171	0.226	7.356	
	62.5	0.5941	2.695	0.228	18.190	
	65.0		0.247			
	70.0		0.188			O/W
2.0	10.0	0.0900	0.341	0.270	2.900	W/O
	20.0	0.1819	0.420	0.274	2.930	
	30.0	0.2762	0.523	0.278	3.183	
	40.0	0.3729	0.703	0.283	3.984	
	50.0	0.4713	0.789	0.287	3.708	
	60.0	0.5726	2.256	0.291	11.790	
	70.0		4.097			
	76.0		5.526			
	80.0		0.079			O/W
3.5	8.8	0.0849	0.353	0.285	2.815	W/O
	19.3	0.1744	0.456	0.290	3.286	
	27.5	0.2509	0.592	0.296	3.994	
	40.0	0.3707	0.844	0.301	4.874	
	50.0	0.4690	1.070	0.307	5.309	
	60.0	0.5704	2.359	0.311	11.550	
	70.0	0.6739	4.753	0.317	20.770	
	80.0	0.7799	12.050	0.323	46.610	
	82.5		0.260			O/W
5.0	10.0	0.0904	0.375	0.299	2.798	W/O
	20.0	0.1828	0.463	0.308	2.757	
	30.0	0.2773	0.551	0.315	2.705	
	40.0	0.3739	0.624	0.323	2.493	
	50.0	0.4726	0.789	0.331	2.934	
	60.0	0.5736	2.780	0.339	12.535	
	70.0		4.670			
	75.0		13.150			
	77.5		0.225			
	80.0		0.151			O/W

的粘度与浓度的关系，在变型点粘度陡然下降。这个不平常的现象无疑的是因为变型之后，内相的浓度陡然下降。例如 $\phi=0.74$ 时若发生变型，则此新乳状液的 ϕ 是 0.26。在此处应当指出，η_0 亦

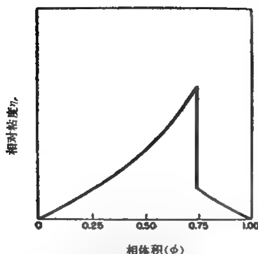


图 3-7 乳状液粘度与内相浓度的关系
在$\phi=0.74$处粘度陡然下降,表示变型,在变型点右方的曲线代表变型后稀乳状液的性质.

将改变,但其影响较小.另一点须注意的是变型点右方的曲线实际代表变了型后乳状液低浓度部分的性质.

在图 3-7 的示意曲线中选择$\phi=0.74$为变型点并非偶然的.根据一个简单的变型理论,变型应在这个浓度发生.然而这个结论却与事实不符.Sherman的数据即可证明这一点.表 3-10 总结了乳化剂对于变型的影响及在变型之前可能达到的最高粘度[47].这些数据的重要性将来还要讨论.

Sherman[61]还利用他的数据计算体积因子 h.他的结果列于表 3-11,可与 Toms 的结果(表 3-8)比较.

表 3-10 乳化剂浓度对变型的影响[47]

乳化剂浓度(%)	最高表观粘度(泊)	变型点之 ϕ
1.0	2.70	0.594
2.0	5.53	0.732
3.5	12.05	0.780
5.0	13.15	0.723

近来 Neogy 和 Ghosh[92,93]用三种正离子乳化剂(十六烷基二甲基苄基氯化季铵,十六烷基吡啶溴化季铵,十六烷基三甲基溴化季铵)制备了二甲苯在水中的乳状液,用油酸镁制备了水在苯中的乳状液,并对之作了很详尽的研究.这些乳状液皆是非 Newton型的.他们测定了这些体系的屈服点.在 O/W 型的乳状液中粘度

表 3-11 乳化剂浓度对体积因子 h 的影响[61]

乳化剂浓度(%)	η实	η计	ϕ实	ϕ计	h
1.0	1.171	1.315	0.5676	0.5253	0.93
	2.695	1.435	0.5941	0.7665	1.29
2.0	2.256	1.712	0.5726	0.6607	1.15
3.5	2.359	1.818	0.5704	0.6539	1.15
	4.753	2.577	0.6739	0.8128	1.21
	12.050	4.053	0.7799	0.9230	1.18
5.0	2.780	2.008	0.5736	0.6773	1.18

随着分散相的浓度增加；在 70—80% 浓度时，屈服点突然增加。乳化剂的类型影响甚微。

在 W/O 型的乳状液中，水的浓度达到 50—60% 即发生变型，同时粘度突然下降。O/W 型乳状液的性质大致与 Sibree 公式(3.23)相符，而以高浓度的 ($\phi>0.5$) 为最好。W/O 型的则只在 70% 水时才与此公式相符，在其他成分则皆相差很多。

表 3-12 η实与η计的比较[62]

乳状液：二甲苯/水；乳化剂：N-十六烷基溴化吡啶

ϕ	η计		η实
	Einstein	Hatschek	
0.20	1.273	2.043	2.43
0.30	1.485	2.565	3.09
0.40	1.696	3.223	4.42
0.50	1.908	4.113	6.93
0.60	2.120	5.420	11.23
0.70	2.332	7.573	26.31
0.80	2.544	11.83	62.10

自乳化剂和乳状液类型的观点此二人用他们自己的数据考验各种粘度公式，表 3-12 及 3-13 皆是他们的结果[62]。

表 3-14 及 3-15 是上二体系的实验 $\log(\eta/\eta_0)$ 与自 Sibree 公

表 3-13 η实与η计的比较[93]

乳状液：水/苯；乳化剂：油酸镁

ϕ	η计		η实
	Einstein	Hatschek	
0.20	0.991	1.827	4.05
0.30	1.156	2.449	6.69
0.40	1.322	3.374	8.85
0.50	1.487	4.939	13.49
0.60	1.652	8.324	17.12

表 3-14 $\ln\eta_r$ 实与 $\ln\eta_r$ 计的比较[93]

体系：同表 3-12

ϕ	$\log\eta_r$ 实	$\log\eta_r$ 计	
		Sibree ($h=1.3$)	Richardson ($k=1.84$)
0.20	0.457	0.442	0.368
0.30	0.559	0.569	0.552
0.40	0.717	0.708	0.736
0.50	0.912	0.873	0.920
0.60	1.122	1.100	1.105
0.70	1.492	1.510	1.289

式(3-23)及 Richardson 之二公式（3.19 和 3.20）计算结果的比较。这些公式的结果还过得去，但是要想表示用油酸镁稳定的乳状液粘度，须用 Richardson 的二常数公式（3.20）。Neogy 和 Ghosh[93]的结论是：欲使计算值准确到5%，只有式（3.20）才行。

此二作者将他们的结果(以上数表所列者只是一小部分)总结如下：

1．乳状液的粘度与乳化剂的性质有关系。

2．用皂素为稳定剂者之粘度比用皂者高。

表 3-15 $\ln\eta_r$ 实与 $\ln\eta_r$ 计之比较[92]

体系：同表 3-13

ϕ	$\log\eta_r$ 实	$\log\eta_r$ 计		
		Sibree(h=1.3)	Richardson	
			(h=2.82)[1]	(h=1.43, a=0.56)
0.20	0.787	0.442	0.564	0.846
0.30	1.005	0.569	0.845	0.989
0.40	1.127	0.708	1.127	1.132
0.50	1.310	0.873	1.410	1.275
0.60	1.413	1.100	1.692	1.418
0.70	1.564	1.510	1.974	1.561

1) 自 ϕ=0.40 的乳状液计算的。

3. 用十酸及十二酸盐稳定的乳状液之粘度比用十四酸及油酸盐稳定者稍低。

4. 除皂素外，粘度之差随着分散相浓度之增加而降低。

5. 十酸钠之乳化性能远低于油酸，十二酸及十四酸盐。

6. 用正离子型的十六烷基盐所稳定的乳状液之粘度最低，几乎立刻生成，并很稳定。

7. 一般的见解认为增加粘度可以阻止液珠的聚结，因而使乳状液更稳定，是不正确的。

8. 粘度与乳化剂性质的关系可以用这样的假设解释之：使乳状液稳定的界面膜对于粘度起决定性的作用。

9. 以克分子浓度代常用的 % 浓度不影响上结论 8[93]。

一般地说，他们的结论与其他作者的一致，虽然第七条高粘度不增加稳定性的结论可能没有普遍性，即使对他们的研究对象是正确的。

为了表示乳化剂对粘度的影响，Sherman[94]自经验导出公式

$$\ln\eta_r = aC\phi + b \tag{3.29}$$

式中 C 为乳化剂浓度，a 和 b 是常数。许多已发表的结果都相当

好地符合此式．显然此式与式(3.20)的形式相似．

§ 3.11．关于界面膜的其他结果 乳状液的粘度是乳化剂类型及浓度的函数．在同范围内，它也是 pH 的函数．这是因为只有在相当窄的 pH 范围内乳化剂才能生效．对于正或负离子型的乳化剂特别是如此；对于在强碱性的酯类非离子型的乳化剂也可能是如此．Sherman[66]曾研究过这个问题，发现用三种不同的非离子型乳化剂所稳定的 W/O 乳状液皆在 pH 约为 9.0 时变型，此时粘度陡降．

Mardles 和 De Waele[95] 研究乳化剂的界面膜对流动性的影响．他们发现悬浮体和乳状液的流变性质皆为界面膜的性质所影响．这些体系的稳定性常常为流变而非流体力学因子所控制；特别是对于浓的乳状液更是如此．Oldroyd[88] 的研究也证明这个结论．他用小而不恒定的形变速度研究由二种不能压缩的液体所成之稀乳状液的弹性及粘性．在此研究中他考虑到在两相之间总有界面膜存在的可能性．假设因为内阻力或弹性的缘故，此膜能抵抗形变．

倘若假设此膜是理想弹性的，则在缓慢的稳流中乳状液的粘度就和固体小球的悬浮体一样．若是此界面膜只是弹性的，则它对于乳状液的粘弹性质没有影响．因此只要液珠超过某最小的尺寸，就在原则上可以利用它们对粘度的影响以辨别膜是“固体”还是“液体”的．

近来 Criddle 和 Meader[96]研究了表面活性物对油水界面的粘度及其他机械性质的影响．在这一方面，一些老的，但是重要的研究是 Sergllach, Jones 和 Owen[97]所作的．他们研究了用天然树胶，如金合欢胶，鹿角菜胶等所稳定的界面膜之强度．

§ 3.12．液珠的大小及其分布 虽然先前的讨论集中在乳化剂及其形成之界面的影响方面，但是完全孤立地研究这一影响是不可能的．例如，乳化剂的存在和浓度大小对于乳状液的颗粒大小及分布有影响(与其它因素也有关)，这又势必影响到乳状液的粘度．可能遇到的分布曲线类型前面已经提过(§ 3.2)．根据表示

浓度与粘度关系的各方程式，粘度受颗粒分布影响的可能性似乎不大。

但是一个粗乳状液经过均化之后，其颗粒大小分布大大的改变了，粘度也常常很显著的增加，乃是众所周知的实验事实。Sherman[47]认为这是因为质点变小后，界面面积及液珠间的相互作用皆增加所致。在一个 ϕ 值很大的乳状液中，亦即紧密堆积的体系中，界面上乳化剂吸附量之增加可能如上所述，发生相当可观的影响。

例如 Lyttelton 和 Traxler[98] 曾将沥青乳状液分离成若干部分，其 ϕ 皆相同，但粘度相差很多。他们发现乳状液若越均匀，其

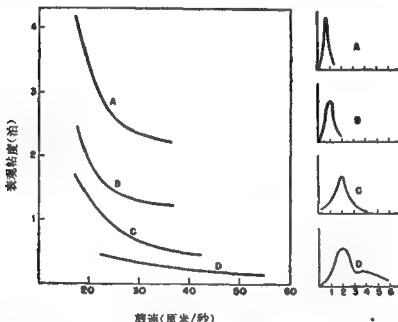


图 3-8 一系列乳状液的粘度与剪速的关系[70]
各乳状液的颗粒分布见右图。

粘度也越大。Richardson[99]也得到类似的结果。他用堕球法在不同剪速下测定多种分布不同的乳状液之粘度。图 3-8 即是他的一些结果。左方表示四种乳状液的表观粘度与剪速的关系，右方是此四种乳状液的分布曲线。

从他的实验结果 Richardson 得到这样的结论：若是乳状液的浓度相同，其围绕着一个平均直径的分布也相同，则表观粘度与此平均直径成反比．浓乳状液的粘度与浓度及剪速的关系可用使液珠变形及滑过其他液珠时所需之功以解释之．

Ward 和 Whitmore[100]研究固体小珠悬浮体的粘度之结论是：相对粘度与外相液体及小珠的绝对大小无关，但是大小分布的函数。

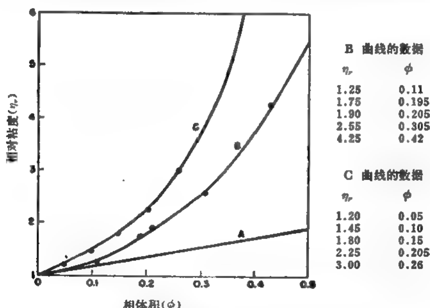
Roscoe[64]导出两个修改过的 Einstein 公式．一个对于颗粒大小分布较宽的体系适用：

$$\eta=\eta_0(1-\phi)^{-2.5} \tag{3.30}$$

另一个则对分布较窄的体系适用：

$$\eta=\eta_0(1-1.35\phi)^{-2.5} \tag{3.31}$$

式(3.30)对于任何浓度皆适用；式(3.31)则对于高浓度适用；对于



B 曲线的数据

η_r	ϕ
1.25	0.11
1.75	0.195
1.90	0.205
2.55	0.305
4.25	0.42

C 曲线的数据

η_r	ϕ
1.20	0.05
1.45	0.10
1.80	0.15
2.25	0.205
3.00	0.26

图 3-9 用理论方程得到乳状液粘度的实验结果．
曲线A，式(3.13)；曲线B，式(3.30)；曲线C，式(3.31)[64]。

$\phi=0.05$ 以下的窄分布体系，则 Einstein 公式适用．图 3-9 表示对于两个乳状液的实验结果．B是根据式(3.30)，C是根据式

(3.31)，A是根据 Einstein 公式(3.13)绘出的。

Sherman[101]仔细地研究了液珠大小对 W/O 和 O/W 乳状液粘度的影响。表 3-16 和表 3-17 列出的是用二山梨醇三油酸酯和山梨醇三油酸酯稳定的 O/W 乳状液之结果，表 3-18 是用山梨醇单油酸酯乳化的 W/O 乳状液之结果。

列出的数据包括分散相的体积分数、体粘度、平均液滴直径、液滴直径范围和每厘米³乳状液中的界面积。

由表可见，颗粒大小对粘度有强烈影响，而且对于两类乳状液的影响完全不同。Sherman 认为所有的 W/O 型乳状液，不管 ϕ 多大，都遵守以下关系：

表 3-16　用二山梨醇三油酸酯稳定的 W/O 乳状液的粘度-液珠大小数据[101]

ϕ	样品	η	d_m	液珠直径范围(微米)		A
		(泊，25°C)	(微米)	最小	最大	(厘米²/厘米³)
0.1809	3	2.45	1.59	0.95	2.85	9960
	4	3.12	1.42	0.95	2.85	10440
	5	3.38	1.29	0.95	2.85	
	6	3.77	1.15	0.95	1.90	11500
0.3707	1	3.09	2.74	0.95	6.65	11280
	2	3.25	1.94	0.95	3.80	14360
	3	3.52	1.65	0.95	3.80	19420
	4	3.76	1.51	0.95	2.85	
	5	3.91	1.41	0.95	1.90	19560
0.5704	1	4.83	3.61	0.95	5.70	13820
	2	4.89	2.69	0.95	6.65	19620
	3	5.46	1.87	0.95	2.85	22440
	4	5.47	1.57	0.95	2.85	29760
	5	5.82	1.38	0.95	2.85	32120
0.6739	1	6.38	3.98	0.95	9.50	17940
	2	6.63	2.74	0.95	6.65	28400
	3	6.76	2.02	0.95	3.80	30400
	4	7.04	1.64	0.95	3.80	35200
	5	7.12	1.56	0.95	2.85	35200
0.7280	1	7.58	2.71	0.95	7.60	29080
	2	7.75	1.92	0.95	5.70	31180
	4	7.92	1.60	0.95	3.80	37300
	5	8.18	1.46	0.95	2.85	39140

表 3-17 用山梨醇三油酸酯稳定的 W/O 乳状液的粘度-液珠大小数据[101]

ϕ	样品	η (泊, 25°C)	d_m (微米)	液珠直径范围(微米) 最小	最大	A (厘米²/厘米³)
0.2725	1	1.87	2.73	0.95	5.70	9460
	2	2.02	2.42	0.95	5.70	10320
	3	2.75	1.58	0.95	3.80	14960
	4	2.76	1.38	0.95	2.85	15520
	5	2.89	1.28	0.95	1.90	16180
0.4699	1	2.89	5.51	1.90	9.50	7354
	2	3.11	4.01	0.95	9.50	10060
	3	3.25	3.86	0.95	7.60	
	4	3.68	3.29	0.95	5.70	10490
0.6744	1	4.66	3.04	0.95	8.60	20160
	2	4.76	2.62	0.95	7.60	
	3	5.08	1.84	0.95	3.80	32900
	4	5.50	1.67	0.95	3.80	34060
0.7276	1	5.60	3.23	0.95	9.50	20640
	2	5.76	3.01	0.95	7.60	21100
	5	5.85	2.47	0.95	5.70	22380

表 3-18 用山梨醇单油酸酯稳定的 O/W 乳状液的粘度-液珠大小数据[101]

ϕ	样品	η (泊, 25°C)	d_m (微米)	液珠直径范围(微米) 最小	最大	A (厘米²/厘米³)
0.3260	2	0.039	3.69	0.95	11.45	8131
	3	0.040	3.20	0.95	8.60	8531
	4	0.040	3.07	0.95	7.60	8851
	5	0.039	2.74	0.95	6.70	9194
0.4805	2	0.080	3.65	0.95	11.45	12380
	3	0.079	2.89	0.95	6.70	13640
	4	0.080	2.65	0.95	6.70	13860
	5	0.079	2.53	0.95	5.70	14260
0.5802	2	0.134	3.82	0.95	12.40	15060
	3	0.156	2.86	0.95	6.70	16200
	4	0.159	2.51	0.95	4.70	17380
	5	0.169	2.43	0.95	4.70	17680
0.6775	2	0.215	4.54	0.95	16.20	6224
	3	0.365	2.91	0.95	7.60	18120
	4	0.382	2.72	0.95	6.70	19660
	5	0.390	2.41	0.95	5.70	24600

$$\eta = \varkappa \frac{1}{d_m} + C \tag{3.32}$$

式中 $\varkappa$ 和 C 是常数，d_m 为平均液珠直径。

另一方面，对于大多数浓的 O/W 乳状液，则不管 d_m 多大，$\eta \times d_m$ 之积为一常数。Sherman 认为 O/W 与 W/O 乳状液的这种不同是由于它们各自的乳化剂形成的界面稳定膜之结构不同。W/O 乳状液中的液珠像是不能变形的球，而 O/W 乳状液中的液滴可产生大小由外加剪速决定的形变。

假设在层流区可将 W/O 乳状液中之液珠看作是被厚度为 a_m 的连续相之液膜所隔开的，a_m 的大小与平均液珠直径 d_m 有关。若假定当 $\phi = 0.74$ 时 a_m 近似地降至 0，则 a_m 可由下式算出：

$$a_m = d_m[(0.74/\phi)^{1/3} - 1] \tag{3.33}$$

a_m 与 η 之间有一指数关系。而且，若以 ϕ 对 a_m 达到 0.5 微米时的 d_m 作图，则所有用单个乳化剂制备的乳状液的结果都落在同一根曲线上，这是总结这类结果的一个很方便的方法。

Eveson[102]自研究塑料球的模型分散体得出结论：若小球的稳定悬浮液具有连续的、单峰的颗粒大小分布曲线，则其粘度与大小比无关，而且当分布的形状改变很大时，粘度也没有多大变化。但若分布类型不是单峰的，则它对粘度有很大影响[103]。在对模型体系的另一项研究中，Eveson 研究了基本上是单分散分布的体系构成之混合物，他得到了一个引人注目的结果，即这种混合物的相对粘度等于各悬浮液的相对粘度之乘积：

$$\eta_{r_3} = \eta_{r_1} \times \eta_{r_2} \tag{3.34}$$

式中 η_{r_1} 是体积百分数为 c_1 的较小质点之悬浮液的相对粘度，η_{r_2} 是体积百分数为 c_2 的较大质点之悬浮液的相对粘度，η_{r_3} 是质点百分数为 $(c_1 + c_2)$ 的悬浮液的相对粘度。Eveson 还指出此结果亦适用于三种质点大小的混合物。

这一引人注目的结果看来不象是普遍适用的。但不管怎样，若是我们假定这一结果可用于一个由无限多种单分散体系组成的混合物，并使其近似为连续分布，则可由此导出 Richardson 公式

[式(3.19)][104]。

Rajagopal[105]也研究了颗粒大小分布对乳状液粘度的影响，他的推导与严格地用于单分散乳状液的Oldroyd[88]的推导相似。根据Rajagopal的结果，在低浓度时可以用平均颗粒大小代替公式中相应的那一项；但在高浓度时必须引入大小分布函数以使结果具有普遍性。对于大多数乳状液，可以使用对数正态分布[22]。

Lawrence和Rothwell[106]实验测定了浓的O/W型乳状液在低剪速下的粘度，此时乳状液显示出非Newton性。实验结果表明，若内相浓度超过50%，则在分析乳状液的流动过程时必须考虑液珠畸变的影响。他们还测定了液珠大小相近的乳状液在低剪速下的粘度，发现粘度最高的是界面膜状态最紧密$\left(\frac{\text{面积}}{\text{分子}}\text{低}\right)$，即表面张力最低的乳状液。他们认为，对于浓的O/W乳状液，粘度主要是由界面膜的分子间吸引力大小决定。

近来Gillespic[107]研究了在高分子胶乳中球形质点之稀悬浮液里质点聚结和液体渗透的影响，得到一个照顾到质点的永久性聚结和连续相透入球内对粘度的影响之公式：

$$\eta_r=[1/1-s\phi]^{k_E} \tag{3.35}$$

式中$k_E=5\,\alpha/2\,s$，s为质点加入后悬浮液体积的增加除以质点的干体积所得之商，α为典型质点的流体力学体积除以它的干体积之商。

虽然这些结果是自固体颗粒的悬浮体得出的，但是根据Toms[91]关于乳化剂可能透入液滴内的看法，以上的讨论对于乳状液也是适用的(§3.10)。在用聚氧乙烯类非离子型乳化剂稳定的O/W型乳状液里肯定会有这类效应，在这些乳状液中界面膜里吸留了大量溶剂。

§3.13. 电粘度效应 Sherman(§3.6)举出的第五个能影响乳状液粘度的现象是所谓电粘度效应。第一个从理论研究憎液胶的此种效应者是Smoluchowski[108]。他证明憎水胶若带电荷，它的粘度就比同样但不带电荷的体系大。考虑了这个效应Smoluchowski将Einstein公式修改成：

$$\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}=2.5\,\phi\left[1+\frac{1}{\eta_0\kappa a^2}\left(\frac{\epsilon\zeta}{2\pi}\right)^2\right] \qquad (3.36)$$

其中之 a 是质点的半径，κ 是体系的电导率，ϵ 是外相的介电常数，ζ 是质点的电动电势(即所谓的 zeta-电势)。乳状液质点上电荷的来源及其对其它性质的影响将来还要讨论。自上式即知电荷的效应总是使粘度增加，因为无论其为正为负，$\left(\frac{\epsilon\zeta}{2\pi}\right)^2$ 总是正的。

另一点是在无限稀释时，Smoluchowski 公式即归化成 Einstein 公式，即 ϕ 趋近于零时，$\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}$ 趋近于 $2.5\,\phi$*。这是易于理解的。电粘度效应起源于邻近液珠上面的电荷互相影响。冲淡后，液珠间的距离增加，电荷间的作用自然随着降低，因为吸引与距离的平方成反比。因此在无限稀释时，电粘度效应等于零。

表 3-19 O/W 乳状液的电粘度效应[67]

乳化剂(重量%)	油(重量%)	ϕ	η_r	K	$K_{\phi\to 0}$	P
5	5	0.0565	1.17	3.01	2.6—2.7	1.04—1.08
	10	0.112	1.40	3.57		
	20	0.222	2.12	5.04		
	30	0.328	3.52	7.70		
10	5	0.0559	1.21	3.77	3.0—3.1	1.20—1.24
	10	0.111	1.51	4.60		
	20	0.219	2.56	7.13		
	30	0.325	5.64	14.3		
17	5	0.0549	1.25	4.56	3.4—3.5	1.36—1.40
	10	0.109	1.68	6.23		
	20	0.216	3.94	13.6		
	30	0.321	22.15	66.1		
35	5	0.0531	1.35	6.59	4.8—5.0	1.92—2.00
	10	0.106	1.96	9.04		
	20	0.210	6.50	26.2		
	30	0.313	92.8	294.0		

* 原文误为 2.5，已改正——译者注。

Van der Waarden[67] 指出，对于某些胶质体系式(3.22)所指示的结果太高。他研究极纯的萘磺酸钠对于O/W乳状液的影响，今将一部分结果抄于表3-19，其中第五栏之 K 代表$\frac{\eta_r-1}{\phi}$，亦即式(3.36)中之2.5乘以方括号. 第六栏是用外延法求得在无限稀释时之 K 值. 第七栏之 V 代表 $K_{\phi\to0}/2.5$，其数值反映此乳状液液珠之体积好象是其实在体积之 V 倍. 自 $K_{\phi\to0}$ 数值之趋势还可看出一件有意思的事实，即乳化剂浓度趋近于零时，$K_{\phi\to0}$ 趋近于2.5。

自表中及其它数据，van der Waarden 得到以下结论：分散相的体积明显地增加了，因为液珠表面上有一层负电荷，在其周围有一个正电荷的扩散层. 自实验结果他算得此层厚度是30—35埃，与液珠的实在大小无关。

电 性 质

§ 3.14. 介电常数 近几年以前，乳状液的介电常数一直很少引起注意. 这是可诧异的，因为介电常数能够告诉我们许多有关电性质的知识. 早期工作的大多数都假设悬浮体或乳状液的介电常数是两个组分的介电常数及体积浓度的线性函数. Fricke 和 Curtis[109] 早已指出，这种假设是不正确的. 他们指出，倘若对一个介电体在水中的分散体系(即O/W乳状液)加以电场，一部分电流将自界面通过，将其极化. 因此这种体系的介电性质与自各相的贡献所预期的很不相同。

近来，Hanai[110] 指出了有关此问题的复杂性，即由于界面极化而产生的介电色散作用. 因此，在低频时测得的介电常数值和高频时的极限值不同. 在W/O型乳状液中，这种影响是显著的；但是，除了少数例外，几乎在所有的O/W型乳状液中此种影响可以忽略. 由此工作看来，在测定如相浓度的影响这类实验中，应在高频下测量。

就此而言，Rayleigh[111]指出对于球形粒子规则地排列为矩

形的情形，介电常数由下式给出：

$$\epsilon=\epsilon_m\left[1+\frac{3\phi}{\dfrac{\epsilon_p+2\epsilon_m}{\epsilon_p-\epsilon_m}-\phi-1.65\dfrac{\epsilon_p-\epsilon_m}{\epsilon_p+\dfrac{4}{5}\epsilon_m}\phi^{10/3}}\right] \tag{3.37}$$

式中 ϵ_m, ϵ_p 和 ϵ 分别为分散介质、分散相颗粒和分散体系的介电常数。ϕ 为分散相的体积分数。

在 $\phi\ll1$ 的稀体系中，含 $\phi^{10/3}$ 的一项可以忽略．式 (3.37) 即可简化为：

$$\frac{\epsilon-\epsilon_m}{\epsilon+2\epsilon_m}=\frac{\epsilon_p-\epsilon_m}{\epsilon_p+2\epsilon_m}\phi \tag{3.38}$$

此式是 Wiener[112] 得出的。

Bruggeman[113] 将式 (3.38) 推广到较浓的体系得出下面结果：

$$\frac{\epsilon-\epsilon_p}{\epsilon_m-\epsilon_p}=(1-\phi)\sqrt[3]{\frac{\epsilon}{\epsilon_m}} \tag{3.39}$$

1952 年，Böttcher[114] 假定在球形粒子的周围是连续的介电体，导出下述关系式：

$$\frac{\epsilon-\epsilon_m}{3\epsilon}=\frac{\epsilon_p-\epsilon_m}{\epsilon_p+2\epsilon}\phi \tag{3.40}$$

Kubo 和 Nakamura[115] 用更为细致的假设得出结果：

$$\frac{3\epsilon_p}{(2+c)\epsilon_p+(1-c)}\log\frac{\epsilon_p-\epsilon}{\epsilon_p-\epsilon_m}-\frac{(2+c)\epsilon_p-2(1-c)}{[(2+c)\epsilon_p+(1-c)](2+c)}\log\frac{(2+c)\epsilon+(1-c)}{(2+c)\epsilon_m+(1-c)}=\log(1-\phi) \tag{3.41}$$

式中 $c=1-(4\pi/9\sqrt{3})=0.19387$，在原文中，有许多表示 W/O 和 O/W 乳状液的 ϵ-ϕ 曲线。

Фрадкина[116]基于 Frenkel[117]的理论考虑所作的计算指出，介电常数应是

$$\epsilon=\epsilon_m[1+3\phi(1-\alpha)/(1+2\alpha)] \qquad (3.42)$$

式中 α 是一函数，其值与液珠周围的双电层有关(§4.14)。Фрадкина 还指出，将不太稀的电解质水溶液分散于石油中（这种情形有很大的实际意义，见§9.4)则 $\alpha=0$，故

$$\epsilon=\epsilon_m(1+3\phi) \qquad (3.43)$$

这就是说，宏观介电常数只与乳状液中水量有关，而与水中的电解质含量或分散度无关。若假定液珠的极化与理想的导电小球一样，也能导出式(3.43)。

另一方面，若小球的介电常数为 ϵ_p，式(3.43)即成

$$\epsilon=\epsilon_m[1+3\phi(\epsilon_p-\epsilon_m)/(\epsilon_p+2\epsilon_m)] \qquad (3.44)$$

此式与 Böttcher 的式(3.40)在形式上相似。将纯水($\epsilon_p=80$)分散在石油中($\epsilon_m=2$)，上式即成

$$\epsilon=\epsilon_m(1+2.778\phi) \qquad (3.45)$$

考虑到液珠之互相微扰，可得

$$\epsilon=\epsilon_m[1+3\phi/(1-\phi-1.65\phi^{10/3})] \qquad (3.46)$$

此式与 Rayleigh 的经典关系式(3.37)有类似的要素。

直至 $\phi=0.30$，自(3.46)所算得的结果与将 Wagner[118]的公式

$$\epsilon=\epsilon_m(1+2\phi)/(1-\phi) \qquad (3.47)$$

展成四项所算得的结果相差在1%之内。为理想的导电液珠，如含盐量为千分之几或更高些的水，有效的电场强度降低了 $(1-\phi)$ 倍，(3.47)即变成

$$\epsilon=\epsilon_m(1+\phi)/(1-2\phi) \qquad (3.48)$$

Фрадкина 曾经用 2 N NaCl 水溶液在石油中的 W/O 乳状液检验过此式，直到 $\phi=0.30$，结果可使人满意。

Hanai[119,120]对乳状液的介电性质作了广泛的研究。在介电色散效应不显著的O/W乳状液中，他发现 Bruggeman 公式(3.39)与实验结果准确符合。对矿物油与四氯化碳的混合物在水中的乳

状液作试验(此乳状液系用约1%的等重量的聚氧乙烯山梨醇单十二烷酸酯和山梨醇单十二烷酸酯的混合物来稳定的),所得结果列于表3-20,并与上述一些理论公式所得的数值进行比较[119]。

表 3-20 O/W 型乳状液 30°C 时介电常数之实验值与计算值[119]

分散相体积分数 ϕ	实验值	介电常数 ϵ 的计算值				
		Kubo-Nakamura (3.41)	Wiener (3.38)	Rayleigh (3.37)	Bruggeman (3.39)	Böttcher (3.40)
0.0	76.80	76.80	76.80	76.80	76.80	76.80
0.1	65.42	68.78	66.33	66.33	66.11	65.86
0.2	55.48	60.84	56.77	56.73	56.00	55.01
0.3	46.36	53.02	48.01	47.76	46.50	44.28
0.4	38.06	45.27	39.95	39.12	37.65	33.81
0.5	29.48	37.68	32.51	30.44	29.51	23.85
0.6	22.28	30.21	25.62	21.24	22.13	15.06
0.7	15.72	22.92	19.22	10.84	15.60	8.643
0.8	9.78	15.84	13.26	−1.79	10.04	5.124
0.85	7.73	12.42	10.44	−9.44	7.671	4.120
0.9	—	9.09	7.702	−18.39	5.605	3.409
0.95	—	5.83	5.058	−29.15	3.873	2.890
1.0	2.50	2.50	2.50	−42.44	2.50	2.50

对于W/O乳状液,由于介电色散作用的存在,情况就复杂了。但Hanai[110]的理论预示,由Bruggeman公式所得的极限(高频)介电常数和根据他自己的实验数据[120]所得出的一致。对低频测量,他的理论预示:

$$\epsilon=\epsilon_m\frac{1}{(1-\phi)^3} \tag{3.49}$$

应该注意的是,Voet[121]在很多年前就发现分散在油中的悬浮体的介电常数随搅动而降低,这可用悬浮粒子聚集状态的变化来解释。Hanai用O/W的乳状液没有发现这种情况,但在剪切条件下对W/O乳状液测量,发现介电常数与剪切力有关。

有意思的是,Фрадкина[116,122]在她的研究中,发现乳状液的

介电常数随时间而增加，此现象无疑是由于聚集引起的。近来Voet[122]建议用这种变化作为分散体系的聚集或解聚程度的标志。

§ 3.15. 电导 对于此性质的研究比对介电常数的多。这是因为倘若使用适当，它是辨别O/W和W/O型乳状液的方便方法(§ 10.21)。

我们可以预料以水为外相的乳状液应善于导电，而以油为外相的则不是良导体，甚或不导电。

例如在研究变型时，Bhatnagar[124]就利用电导性质(§ 5.8)。他将两个位置固定的电极插入乳状液中，然后测定通过的电流。他发现自O/W型通过的电流约为10—13毫安培，而自W/O型通过的才0.1毫安培或更少些。Clayton[125]曾记载电导测定在研究冲淡奶油时之应用。

电导研究主要以石油乳状液为对象。这是很自然的，因为在分离此种乳状液时，电方法是最重要的一种(§ 9.6)。

Бенковский[126]曾研究过石油的W/O乳状液的电导。石油本身的电导约为1—2×10^{-6}/欧姆-厘米。若是乳状液中含一份石油及一份或更多些的水，则电导率为水的电导率所决定。水油比例越大，电导率就越大。但是含水量在5—70%的乳状液若久经放置(二百天)，则其电导不随水油比例而改变。乳状液的电导随着温度增加。

Лифшиц和Теодорович[127]也得到相似的结果。含水50%的乳状液之电导率比干石油的高2—3倍。温度自25°C升至90°C，电导率可增10—20倍。在1000—2000伏/厘米的电场下用显微镜观察乳状液，可看见水珠象一串珠子似的排列成行，最后聚成大滴。Dixon和Bennet-Clark[128]在橄榄油的乳状液中，Muth[129]在牛奶及奶油中也都看见过液珠成串的现象，与前不同的是成串者乃油珠而非水珠。

自理论观点，电导的处理与介电常数有许多共同点。Wagner[118]导得下面结果(也由Lorentz[130]、Lorenz[131]和Maxwell[132]

得出）

$$\frac{\kappa-\kappa_m}{\kappa+2\kappa_m}=\frac{\kappa_p-\kappa_m}{\kappa_p+2\kappa_m}\phi \tag{3.50}$$

式中 κ_m, κ_p 和 κ 分别为分散介质、分散相和分散体系的电导率，ϕ 为分散相的体积分数。 此式在形式上与 Wiener[112] 的介电常数公式(3.38)相似。

式(3.50)的有效性由于要求低 ϕ 值和分散颗粒需为球状而受到限制。Fricke[133] 导得含有椭圆颗粒的稀分散体系有效电导的更一般的关系式

$$\kappa=\kappa_m-\frac{\phi(\kappa-\kappa_p)}{3(1-\phi)}\sum_i\frac{\kappa_m}{\kappa_m(1-L_i)+\kappa_pL_i},L_i=1,2,3 \tag{3.51}$$

式中 L_i 包括第二类椭圆积分，且是椭球(ellipsoids)半主轴 (a, b, c)长度的函数。只有当 $b=c$，即颗粒是椭圆体(spheroid)时才能得到封闭积分的解。当颗粒为球形时，此式与式(3.50)相同。

与介电常数关系式相似，Bruggeman[113] 导得相电导率和相体积之间的关系

$$\frac{\kappa-\kappa_p}{\kappa_m-\kappa_p}\left(\frac{\kappa_m}{\kappa}\right)^{1/3}=1-\phi \tag{3.52}$$

近来，Meredith 和 Tobias[134] 曾测量了 O/W 和 W/O 两种乳状液的电导率。 他们发现当分散相体积 $\phi>0.2$ 时，式(3.50)和(3.52)都不能满意。对于较浓的乳状液，他们导得下面结果：

$$\frac{\kappa}{\kappa_m}=\left[\frac{2+2X\phi}{2-X\phi}\right]\left[\frac{2+(2X-1)\phi}{2-(X+1)\phi}\right] \tag{3.53}$$

式中 $X=(\kappa_p-\kappa_m)/(\kappa+2\kappa_m)$。若分散相球状颗粒是非导体， 式(3.53)可简化为：

$$\frac{\kappa}{\kappa_m}=\frac{8(2-\phi)(1-\phi)}{(4+\phi)(4-\phi)} \tag{3.54}$$

若分散相的电导率比分散介质的大得多，即 $\kappa_p \gg \kappa_m$，则可得：

$$\frac{\kappa}{\kappa_m}=\frac{(1+\phi)(2+\phi)}{(1-\phi)(2-\phi)} \tag{3.55}$$

但须指出，Hanai[135]发现对 O/W 乳状液，在整个浓度范围内皆符合 Bruggeman 公式。对于这些乳状液，$\kappa_m \gg \kappa_p$，故式(3.52)简化为：

$$\frac{\kappa}{\kappa_m}=(1-\phi)^{3/2} \tag{3.56}$$

另一方面，对于存在介电色散效应的 W/O 乳状液，这一简单的关系式不再成立。

根据高频时测得的介电常数，Hanai 用下式计算电导率：

$$\frac{\kappa}{\kappa_p}=\frac{3\epsilon(\epsilon-\epsilon_m)}{(\epsilon_p+2\epsilon)(\epsilon_p-\epsilon_m)} \tag{3.57}$$

式中 ϵ 为乳状液在高频时的介电常数。在低频时，电导率可由类似式(3.49)的下式得出：

$$\frac{\kappa}{\kappa_m}=1/(1-\phi)^3 \tag{3.58}$$

有意思的是高频电导率的测量表明它与介电常数有同样的剪切力依赖关系。

有关乳状液的电性质，如电泳，将在第四章中讨论。

参考文献

1. Sutheim, G. M. in Matiello, J. J., "Protective and Decorative Coatings," 4, p. 282, New York, John Wiley & Sons, Inc. 1944.
2. Fischer, E. K. and Harkins, W. D., *J. Phys. Chem.* **36**, 98 (1932).
3. Berkman, S. and Egloff, G., "Emulsions and Foams," p. 55, New York, Reinhold Publishing Corp., 1941.
4. King, A. and Mukherjee, L. N., *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **59**, 185 (1940).

5. Jellinek, H. H. G. and Anson, H. A., *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **68**, 108 (1949).
6. Wiley, R. M., *J. Colloid Sci.* **9**, 427 (1954).
7. Lewis, W. C. McC., *Kolloid-Z.* **124**, 41 (1951).
8. Heller, W., Rowe, E., Berg, R., and Watson, J. H. L., *J. Phys. Chem.* **63**, 1566 (1959).
9. Jürgen-Lohmann, L., *Kolloid-Z.* **124**, 41 (1951).
10. Kiyama, R., Kinoshita, H., and Suzuki, K., *Rev. Phys. Chem. Japan* **21**, 82 (1951).
11. Rajagopal, E. S., Proc. Indian Acad. Sci. **49A**, 333 (1959); *Kolloid-Z.* **167**, 17 (1959).
12. Bowcott, J. E. and Schulman, J. H., *Z. Elektrochem.* **59**, 283 (1955).
13. Isakovich, M. A., *Zhur. Ekspil. Teoret. Fiz.* **18**, 907 (1949); *C.A.* **46**, 10783*c*.
14. Sibree, J. O., *Trans. Faraday Soc.* **27**, 161 (1931).
15. Bezemer, C. and Schwarz, N., *Kolloid-Z.* **146**, 145 (1956).
16. Rossi, C., *Gazz. Chim. Ital.* **63**, 190 (1933).
17. Dobrowsky, A., *Kolloid-Z.* **95**, 286 (1941).
18. Troesch, H. A., *Chem.-Ing.-Tech.* **26**, 311 (1954).
19. Jellinek, H. H. G., *J. Soc Chem. Ind. (London)* **69**, 225 (1950).
20. Steidl, H. and Vlcek, J., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **25**, 291 (1960).
21. Schwarz, N. and Bezemer, C., *Kolloid-Z.* **146**, 139 (1956).
22. Rajagopal, E. S., *Kolloid-Z.* **162**, 85 (1959).
23. Rajagopal, E. S., *Kolloid-Z.* **164**, 1 (1959).
24. Cooper, F A., *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **56**, 447T (1937).
25. Russ, A., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **76**, 537 (1950).
26. Griffin, W. C. in Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology," **5**, p. 695, New York, Interscience Encyclopedia, Inc., 1950.
27. Nawab, A and Mason, S. G., *J. Colloid Sci.* **13**, 179 (1958).
28. Wachtel, R. E. and La Mer, V. K., *J. Colloid Sci.* **17**, 531 (1962).
29. Exner, S., *Ann. Physik* **2**, 843 (1900).
30. Clayton, W., "Theory of Emulsions," 4th Ed., pp. 150–157, Philadelphia, The Blakiston Co., 1943.
31. Bailey, E. D., Nichols, J. B., and Kraemer, E. O., *J. Phys. Chem.* **40**, 1149 (1936).
32. Lothian, G. F. and Chappel, F. P., *J. Appl. Chem. (London)* **1**, 475 (1951).
33. Schulman, J. H. and Riley, D. P., *J. Colloid Sci.* **3**, 383 (1948); Oster, G. and Riley, D. P., *Acta Cryst.* **5**, 1 (1952); *Disc. Faraday Soc.* **11**, 107 (1951).
34. Wood, R. W., "Physical Optics," 3rd ed., pp. 115–117, New York, Macmillan Co., 1934.
35. Francis, A. W., *J. Phys. Chem.* **56**, 510 (1952).
36. Goulden, J. D. S., *Trans. Faraday Soc.* **54**, 941 (1958); *Brit. J. Appl. Phys.* **12**, 456 (1961).
37. Dezelic, Gj. and Kratohvil, J. P., *Kolloid-Z.* **173**, 38 (1960); *ibid.* **180**, 67 (1962); Dezelic, Gj. *Croatia Chem. Acta* **33**, 15 (1961).
38. Stevenson, A. F., Heller, W., and Wallach, M. L., *J. Chem. Phys.* **34**, 1789, 1796 (1961).
39. Gledhill, R. J., *J. Phys. Chem.* **66**, 458 (1962).
40. Wales, M., *J. Phys. Chem.* **66**, 1768 (1962).
41. Heller, W., *J. Chem. Phys.* **14**, 565 (1946); Heller, W., Klevens, H. B., and Oppenheimer, H., *ibid.* 566.
42. Meehan, E. J., *J. Polymer Sci.* **27**, 590 (1958).
43. Kiani, S., *J. Colloid Sci.* **15**, 287 (1960).
44. Langlois, G. E. Gullberg, J. E., and Vermeulen, T., *Rev. Sci. Instruments* **25**, 360 (1954).
45. Andrade, E. N. da C., "Viscosity and Plasticity," p. 9, New York, Chemical Publishing Co., 1951.

46. Andrade, E. N. da C., *op. cit.*, p. 15.
47. Sherman, P., *Research (London)* **8**, 396 (1955).
48. Einstein, A., *Ann Physik* (4) **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
49. Guth, E. and Simha, R., *Kolloid-Z.* **74**, 266 (1936); Gold, O., *Dissertation*, Univ. Vienna (1937).
50. Eilers, H., *Kolloid-Z.* **97**, 313 (1941); **102**, 154 (1943).
51. Sherman, P., *J Soc. Chem. Ind. (London)* **69**, Suppl. No. 2, S70 (1950).
52. Oliver, D. R. and Ward, S. G., *Nature* **171**, 396 (1953).
53. Eirich, F., Bunzl, M., and Margaretha, H , *Kolloid-Z.* **74**, 276 (1936).
54. Broughton, G. and Windebank, C. S., *Ind. Eng. Chem.* **30**, 407 (1938).
55. Whitmore, R. L., *Dissertation*, Univ. Birmingham (1949).
56. Eveson, G. F., *Dissertation*, Univ. Birmingham (1950).
57. Nandi, H. N., *Dissertation*, Univ. Birmingham (1949).
58. Higginbotham, G., *Dissertation*, Univ. Birmingham (1951).
59. Williams, P. S., *Disc. Faraday Soc.* **11**, 47 (1951).
60. Sherman, P., *Rheol. Acta* **2**, 74 (1962).
61. Saito, H., *J. Phys. Soc. Japan* **5**, 4 (1950).
62. De Bruijn, H., *Rec. trav. chim.* **61**, 863 (1942); *Proc. 1st Intern. Congr. Rheology*, **II**, 95 (1948).
63. Simha, R., *J. Appl. Phys.* **23**, 1020 (1952).
64. Roscoe, R., *Brit. J. Appl. Phys.* **3**, 267 (1952).
65. Albers, W. A., *Thesis*, Utrecht (1957).
66. Sherman, P., *J. Soc Chem Ind. (London)* **69**, Suppl. No. 2, S75 (1950).
67. Nawab, M. A. and Mason, S. G., *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1712 (1958).
68. Van der Waarden, M., *J. Colloid Sci* **9**, 215 (1954).
69. Richardson, E. G., *Kolloid-Z.* **65**, 32 (1933).
70. Broughton, G. and Squires, L., *J. Phys. Chem* **42**, 253 (1938).
71. Simpson, G. K., *J Oil & Colour Chemists' Assoc.* **32**, **60** (1949).
72. Mooney, M., *J. Colloid Sci.* **6**, 162 (1951).
73. Hatschek, E., *Kolloid-Z.* **8**, 34 (1911).
74. Sibree, J. O., Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930).
75. Gabriel, L. G., in "Emulsion Technology," 2nd ed., pp. 265–278, New York, Chemical Publishing Co., 1946.
76. Brédee, H. L., and de Booys, J., *Kolloid-Z.* **79**, 31, 43 (1937).
77. Maron, S. H. and Madow, B. P., *J. Colloid Sci.* **6**, 590 (1951); **8**, 130 (1953).
78. Arrhenius, S., *Z. phys. Chem.* **1**, 285 (1887); *Medd. Vetenskapakad. Nobel-Inst.* **4**, 13 (1916).
79. Fikentscher, H., *Cellulosechem.* **13**, 58 (1938).
80. Papkov, S., *Kunststoffe* **25**, 253 (1937).
81. Houwink, E. R., *Kolloid-Z.* **79**, 138 (1937).
82. Fikentscher, H. and Mark, H., *Kolloid-Z.* **49**, 135 (1930).
83. Sakurada, I., *Z. phys. Chem.* (B)**38**, 407 (1938).
84. Baker, F., and Mardles, E. W. J., *Trans. Faraday Soc.* **18**, 3 (1923).
85. Taylor, G I., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A138**, 41 (1932).
86. Bond, W. N. and Newton, D. A., *Phil. Mag.* **5**, 794 (1928).
87. Bartok, W. and Mason, S. G., *J. Colloid Sci.* **13**, 293 (1958); in Mill, C. C. (ed.) "Rheology of Disperse Systems," pp. 16–48, New York, Pergamon Press, 1959.
88. Oldroyd, J. G., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A218**, 122 (1953).
89. Leviton, A. and Leighton, A., *J. Phys. Chem.* **40**, 71, (1936).
90. Sherman, P., *Mfg. Chemist* **26**, 306 (1955); *Kolloid-Z.* **6**, 141 (1955).
91. Toms, B. A., *J. Chem. Soc.* **1941**, 542.
92. Neogy, R. K. and Ghosh, B. N., *J Indian Chem. Soc.* **29**, 573 (1952).
93. Neogy, R. K. and Ghosh, B. N., *ibid.* **30**, 113, (1953).
94. Sherman, P., *Kolloid-Z.* **165**, 156 (1959).
95. Mardles, E. W. J. and De Waele, A., *J. Colloid Sci.* **6**, 42 (1949).
96. Criddle, D. W. and Meader, A. L., Jr., *J. Appl. Phys.* **26**, 838 (1955).
97. Serallach, J. A. and Jones, G., *Ind. Eng. Chem.* **23**, 1016 (1931); Serallach, J. A., Jones, G., and Owen, R. J., *ibid.* **25**, 816 (1933).
98. Lyttelton, D. U. and Traxler, R. N., *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2115 (1948).
99. Richardson, E. G., *J. Colloid Sci.* **5**, 404 (1950); **8**, 367 (1953).
100. Ward, S. G. and Whitmore, R. L., *Brit. J. Appl. Phys.* **1**, 286 (1950).
101. Sherman, P., *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 3rd*, Cologne, 1960, **2**, 596.
102. Eveson, G. F., *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.* **41**, 150 (1958).
103. Eveson, G. F., in Mill, C. C. (ed.) "Rheology of Disperse Systems," pp. 61–83, New York, Pergamon Press, 1959.

104. Becher, P., unpublished calculations.
105. Rajagopal, E. S., *Z. phys. Chem., Neue Folge* **23**, 342 (1960); *Rheol. Acta* **1**, 581 (1961).
106. Lawrence, A. S. C. and Rothwell, E., *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd*, London, 1957, 1, 464.
107. Gillespie, T., *J. Colloid Sci.* **18**, 32 (1963).
108. Smoluchowski, M. V., *Bull. Acad. Sci. Cracovie* **1903**, 182.
109. Fricke, H. and Curtis, H. J., *J. Phys. Chem.* **41**, 729 (1937).
110. Hanai, T., *Kolloid-Z.* **171**, 23 (1960).
111. Rayleigh, Lord, *Phil. Mag.* **34**, 481 (1892).
112. Wiener, O., *Abh. Math. Phys. Kgl. Sächs. Ges. Wissensch.* **32**, 509 (1912).
113. Bruggeman, D. A., *Ann. Physik* **24**, 636 (1935).
114. Böttcher, C. J. F., "Theory of Electric Polarization," p. 419, New York, Elsevier, 1952.
115. Kubo, M. and Nakamura, S., *Bull. Chem. Soc. Japan* **26**, 318 (1953).
116. Fradkina, E. M., *Zhur. Ekspil. Teoret. Fiz.* **20**, 1011 (1950); *C.A.* **45**, 2743c; cf. also Frenkel, Ya. I. and Fradkina, E. M., *Kolloid. Zhur.* **10**, 241 (1948); *C.A.* **43**, 7776g.
117. Frenkel, Ya. I., *Kolloid. Zhur.* **10**, 148 (1948); *C.A.* **43**, 7776*f*.
118. Wagner, K., *Arch. Elektrotech.* **2**, 378 (1914).
119. Hanai, T., *Kolloid-Z.* **167**, 41 (1959).
120. Hanai, T., *Kolloid-Z.* **177**, 57 (1961).
121. Voet, A., *J. Phys. & Colloid Chem.* **51**, 1037 (1947).
122. Voet, A., *J. Phys. Chem* **66**, 2259 (1962).
123. Fradkina, E. M. and Khumunin, S. F., *Kolloid. Zhur.* **18**, 604 (1956); *Colloid J. U.S.S.R.* **18**, 601 (1956), Khumunin, S. F., *Kolloid. Zhur.* **21**, 731 (1959).
124. Bhatnagar, S. S., *J. Chem. Soc.* **117**, 542 (1920).
125. Clayton, W., *op. cit.*, p. 178.
126. Ben'kovskii, V. G., *Kolloid. Zhur.* **14**, 10 (1952); *Colloid J. U.S.S.R.* **14**, 11 (1952).
127. Lifshits, S. G. and Teodorovich, V. P., *Energet. Byull.* **1947**, No. 8, 16; *C.A.* **42**, 1411*f*.
128. Dixon, H. H. and Bennet-Clark, T. A., *Nature* **124**, 650 (1929).
129. Muth, E., *Kolloid-Z.* **41**, 97 (1927).
130. Lorentz, H. A., *Wied. Ann.* **11**, 70 (1880).
131. Lorenz, L., *Wied. Ann* **9**, 641 (1880).
132. Maxwell, J. C., "A Treatise on Electricity and Magnetism," 2nd ed., p. 435, Clarendon Press, Oxford, 1881.
133. Fricke, H., *Phys. Rev.* **24**, 575 (1924).
134. Meredith, R. E. and Tobias, C. W., *J. Electrochem. Soc.* **108**, 286 (1960).
135. Hanai, T., *Kolloid-Z.* **171**, 20 (1960).

NOTE: Since this chapter was written, the proceedings of a symposium on emulsion rheology held by the British Society of Rheology has appeared, edited by P. Sherman, under the title "Rheology of Emulsions," New York, Macmillan (Pergamon Press), 1963.

第四章　乳状液理论：稳定性

关于乳状液的形成和稳定性，直到现在还没有一个一贯的理论。在这方面工作的人绝大多数皆局限于特殊的体系，而在某种情形下对某些体系所得的正确结果，对于其他体系就未必可以应用。在早期出版的一书中[1]著者曾指出，乳状液的理论已经达到可以使我们在某种程度上解释乳状液性质的阶段。但是乳状液性质的预示现时还主要是艺术而不能算是科学。

在他们的书中 Schwartz 和 Perry[2]指出，一个合格的乳状液理论必须能够解释下列的重要特点：

1．形成；

2．稳定性；

3．破坏和变型；

4．乳化剂和其他化学因子，如 pH 及无表面活性的离子等的作用；

5．物理因子的影响。

虽然在下面的讨论中我们不完全遵照上表，但它仍可当作一个很有用的响导。在本章中我们对于早期乳状液理论的叙述比较简略，对近代的贡献则比较详细*。

乳状液稳定性的简单理论

前已指出，乳状液(在其不同的形式中)已有几千年的历史。古希腊的医师 Galen(131—约 201)可能是第一个记载蜂蜡有乳化能力的人。

* 关于乳状液的理论、制备和破坏还可参考Sherman编的«Emulsion Science»，1968和 Lissant 编的«Emulsions and Emulsion Technology»，1974——译者注。

正因为历史悠久，建立一个科学的乳状液理论反而受到阻碍．必须将许多历代相传的"事实"抛弃才有可能建立一个象样的理论．例如 Bancroft[3]在他的书中就记载过这样的"事实"：制备乳状液时必须用木棍搅动；若是开始时是沿着一个方向搅动，这个方向就不能更换；并且(应该完全取消这个人的资格！)使用左手的人不能制备稳定的乳状液．

§ 4.1. 乳化剂影响的早期研究 直到 1910 年 Wo. Ostwald 才指出普通乳状液的一个重要分类，即有油在水中和当时非常稀罕的水在油中两种类型．这个分类提出后，人们很快就认识到一个体系所成乳状液的类型主要为乳化剂所决定．Clowes[4]很早就发现，用 Na、K、Li 皂为乳化剂时得 O/W 型的，用 Mg、Sr、Ba、Fe、Al 等皂，即得 W/O 型的乳状液．除此之外，Holmes[5]将明胶、皂素、蛋白质、卵磷脂及酪素列为 O/W 乳化剂，将达玛胶、羊毛脂、松香、橡胶及硝化棉列为 W/O 乳化剂．但是对于有关机理及稳定或不稳定的根本原因则尚未为人们所了解．

也是在很早时期，人们已经认识许多最有价值的乳化剂皆是表面活性化合物．例如 Quincke[6]、Donnan 和 Potts[7]特别提出乳化剂对于界面张力影响的重要性．这个因子的重要性是很容易体会的[8]．例如自表 2-2 的数据知道橄榄油对水的界面张力是22.9达因/厘米．若将此油 10 厘米^{3}分散成半径为 0.1 微米的油珠，产生的界面总面积是 300 米^2．

将这些数据代入式(2.2)，即得所需之功是 1.64 卡．将其推广到工业规模，分散百磅的橄榄油，就需要 8.09 千卡．因为这个能量以势能方式在体系中存在，这就表示，自热力学观点体系是很不稳定的．但是只须用 2％合适的肥皂，即可将界面张力降低至 2 达因/厘米．这就将界面能自 8.09 千卡降至 0.75 千卡．

虽然此效应是重要的，但乳状液仍然是热力学不稳定体系．因此降低界面张力虽然重要，但不能代表乳化剂的全部作用．此外，只凭这个效应也不能解释无表面活性的物质，如各种胶、固体粉末等等，也可以使乳状液稳定．

Bancroft[9]显然是第一个指出 Gibbs 公式(2.29) 在乳状液中的重要性的人．因能降低界面张力，故乳化剂浓聚于界面成膜；此膜起稳定作用．虽然 Bancroft 将界面膜的作用几乎完全看成是机械的，同时我们也知道界面膜是有一定结构的(§3.11)，但是将活性物所成之界面膜的稳定作用主要归功于其机械性能是可以怀疑的．显然在很早时期 Lewis[10]就已经认识到液珠表面电荷的重要性．

前面已经指出，乳状液的类型至少有一部分是为乳化剂的性质所决定的．在早期文献中无人提出这个事实的理论基础，但是 Bancroft[9]提出一个具有很大真实性的规律．此规律原来的提法有些复杂，但是我们可将其简化如下：若是乳化剂在某相中的溶度较大，则该相将是外相．

后来 Bancroft 和 Tucker[11]补充了这个规律，并作了如下的解释：一个界面膜必有两个面，因此有两个界面张力．此二张力不同，故膜就向张力高的那面弯去，因为这样可以减少这个面的面积．结果在高张力这边的液体就成了内相．

Clowes[4]也将此理论加以发展．因为这个工作与变型现象的关系更密切，故将在下章讨论．

§ 4.2. 乳状液稳定性的吸附理论 虽然具有表面活性的乳化剂被吸附在界面上是久已为人所熟悉的事实，但是在 Langmuir 和 Harkins[12]的理论研究问世之后才得到深一步的发展．根据用亲水天平研究活性分子在表面上定向排列的结果，他们放弃了多分子膜的观念而代之以定向的单分子层，极性基团伸向水相，非极性的碳氢链则伸入油相．因此一个为钠皂所稳定的 O/W 乳状液可用图 4-1 示意．

此图的实验根据是Fischer和 Harkins[13]所作的一系列极小心的研究．他们用不同浓度的乳化剂制备了许多矿物油在水中的乳状液，并测定液珠大小分布与时间的关系．他们发现用 0.1 M 皂所稳定的乳状液之颗粒分布几乎完全不变，而用稀皂溶液，如 0.005 M 的，所稳定者则随时间改变得很快(参看图 3-1)．例如

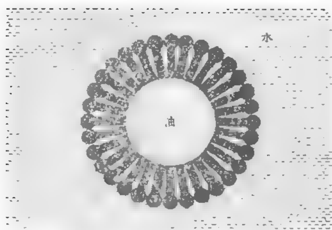


图 4-1 一元金属皂对O/W 乳状液的稳定作用("定向楔")

自已知的乳化剂浓度及估计的界面面积计算的结果表示，在用 0.02 M 油酸钠稳定的乳状液中，界面上每个皂分子的平均面积约为 44.6 埃^2. 在 648 小时之后即自 44.6 埃^{2}降至 19.5 埃^2. 这是小珠聚结的结果. 另外对十个不同乳状液之研究结果指示油酸钠分子的平均面积是 27 至 45 埃^2. 这个平均面积还没有小到使界

表 4-1 在 O/W 乳状液中皂分子在界面膜上的面积[18]

乳状液寿命 (小时)	比界面面积 (厘米^2/厘米$^3\times10^{-3}$)	皂的平衡浓度 (克分子浓度)	油酸钠分子面积 (埃^2)
18	11.2	0.0025	44.5
138	6.08	0.0043	26.1
78	11.9	0.0047	18.2
720	5.58	0.0053	30.2
168	6.00	0.0059	24.2
3	5.43	0.00718	27.8
48	6.64	0.00634	27.6
144	11.2	0.00920	38.2
190	6.17	0.0199	37.4
72	9.96	0.0341	33.6
36	10.8	0.0655	32.4
3	12.9	0.112	27.0

面膜厚度超过单分子.

表 4-1 中是 Fischer 和 Harkins 的一部分结果. 它可以使我们对于他们所用乳状液的广阔范围得到一个清楚的概念.

表中第四行之面积数据是根据油酸的分析算得的. 在原文中还有自钠的分析算出的结果. 此二种结果符合.

§ 4.3. 定向楔与乳状液类型 定向吸附的概念可以很简单明了地解释乳化剂对于乳状液类型的影响. 前已指出, 用一价金属(如钠)之皂时得 O/W 型的, 而用高价金属之皂时则得 W/O 型乳状液[4]. 既然定向吸附概念要求在界面上的单分子膜是相当密堆的,显然几何因素要起重要作用. 图 4-2 表示一个为二价金属皂所稳定的乳状液的情况, 自此图立即可以明了何以此种几何形

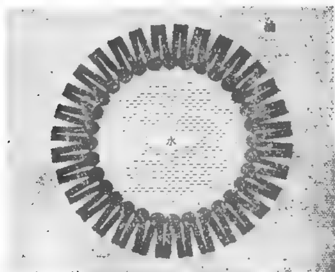


图 4-2 二元金属皂对 W/O乳状液的稳定作用("定向楔")

状有利于 W/O 型乳状液之形成.

自图 4-1 和 4-2 立时可以明了为何 Harkins[14]将他的理论叫作定向楔形理论. 不幸的是此理论时常遇到例外. 例如根据定向楔形概念,银皂应生 O/W 型乳状液,而实际却得 W/O型的. 在此处 Bancroft 的简单溶度规则显然比楔形理论更具有真实性. 此外

Wellman 和 Tartar[15]还报告过其他与此理论不符的实验结果.

从另一方面看，楔形理论的概念仍有些价值．于一个用一价皂稳定的乳状液中加入高价金属盐，可使之变型．这个事实显然易用此理论解释．Clowes[4]证明，若用一价和二价离子的混合物，则所得乳状液的类型与离子浓度的比例有密切的关系．他将此现象叫作**离子的矛盾**.

§ 4.4. 相体积与乳状液类型 在讨论体积浓度对乳状液粘度的影响时(§ 3.8)，曾指出乳状液类型与二组分的相对相体积有关系．这个相体积理论是 Wo. Ostwald[16] 纯粹根据立体几何的观点提出来的.

立体几何告诉我们，可以有两个方式将一堆相同半径的圆球堆积得最紧密.无论采用哪一种方式，圆球皆占总体积的74.02%，其余的 25.98%是空的．Ostwald 认为相体积 $\phi>0.74$ 时，液珠堆积的紧密程度超过了其最大可能数值．这就意味着任何使内相之 $\phi>0.74$ 的企图皆导致乳状液的破坏或变型.

在前一章讨论变型对于乳状液粘度的影响时(参看图3-7)，曾指出变型在 $\phi=0.74$ 处突然发生．根据 Ostwald 的理论，变型永远在此浓度发生.这就是说，对于一定的体系，相体积在 0.74 与0.26 之间时，W/O 和 O/W 二类型乳状液皆可以形成；但在 0.26 以下或在 0.74 以上，则只有一种类型可以存在.

此种说法有相当的实验基础．例如在用电导法很小心地研究橄榄油在 KOH 中的乳状液时，Bhatnagar[17] 发现，碱浓度若很低(0.001 N)，则相体积规则适用，碱浓度增大，则实验的相体积比例高于理论值．对于这个规律一个著名的例外是 Pickering[18]的乳状液．他曾制备了一系列液体石蜡在皂溶液中的乳状液，其中最高的含油量是 99%(体积百分数)．有人认为用 Pickering 的结果来反对相体积规则的理由是不很充分的，因为含油量最高的体系是油在皂凝胶中的分散体而不是乳状液[19]．本书著者曾用非离子型的乳化剂制备了无疑是 O/W 型的稳定乳状液，其中只含 4 %的水.

Sherman[20]证明发生变型时的体积浓度是乳化剂浓度的函数(参看表 3-10)．与此有关的是 Kremann, Griengl 和Schreiner[21]的很有意思但未必是特别重要的结果． 他们用橄榄油、水、NaOH和 HCl 的水溶液制备乳状液,并测定粘度与油量的关系． 直到油量达到 23%,这种 O/W 乳状液的粘度只比纯水的大一点． 但是油量增至25%时,粘度忽然上升至一最高值．继续增加油量,粘度反而下降,并且变成不稳定的 W/O 型乳状液.他们自反方向开始,得到图 3-7 型的结果．

在下面我们将讨论更精确但也更复杂的变型理论，并对 Ostwald 的简单理论将予以正确的估计．有些简单而富于吸引力的理论常被易于观察的物理现象所推翻．Ostwald 的理论就是一个极好的实例．这个理论要求液珠是大小相同而且不会变形的理想球形．但事实上液珠不能满足这几项中的任何一个条件．在稀乳状液中液珠诚然是球形或很近乎球形的，但它们绝不是不能变形或大小一样的．前章的许多分布曲线(图 3-1 与 图 3-8)就可以证明后一点．虽然能为一般大小的圆球所充满的最大体积是 74%,但是一群不均匀的圆球显然可以堆积得更紧密一些，因为有些小球可以挤在大球的缝里．若是再算上液珠有被挤成不规则多面体的可能性,则可以堆得更紧密了．

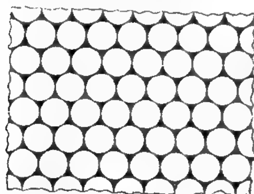


图 4-3　均匀乳状液液珠所成之密堆乳状液示意图
液珠占总体积的 74.02%．

图 4-3 表示一个在理想情况下的均匀乳状液，其液珠占了 74.02%的体积.图 4-4(A)表示在普通情形下的不均匀乳状液，图 4-4(B) 表示在极端情形下的乳状液，其液珠被挤成大小形状皆不相同的多面体．此种乳状液的形状与排水后泡沫的形状相似.关于此点 Manegold[22]曾唤起我们的注意.图 4-5 (摘自Mane-

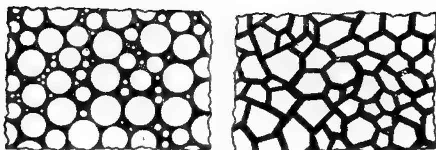


图 4-4 (A)不均匀液珠所成之密堆乳状液示意图；
(B)非球形液珠所成之密堆乳状液示意图(很不稳定)。

gold) 表示为满足稳定要求所需要的相体积与液珠形状间的关系。

我们应当知道多面体形状(图 4-4 B)代表一种极端状态。若是一乳状液的内相浓度大到可以使液珠挤成多面体，则此乳状液的不稳定性又多了一个来源，因为多面体的面积大于未经变形的圆球。

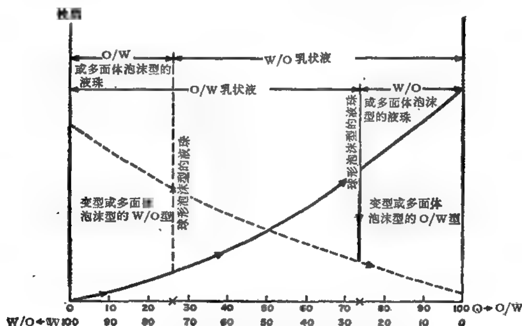


图 4-5 为稳定乳状液所需之液珠形状与相体积的关系[32]

§ 4.5. 其他早期观点 1941 年Hildebrand[23]评论了当时存在的各种乳状液理论，特别是关于乳状液类型的理论。他指出对于一种类型而非对其相反类型乳状液起稳定作用的各种因素是互相补充而非互相矛盾的。他觉得人们过于重视膜向最低能量的方向弯曲之概念[11]，而忽略了乳化过程中的各种机械力。近来的结果指出乳化的条件常常可以影响乳状液的类型。关于此点在第七章讨论乳状液的制备时还要提到(§ 7.3)。

Hildebrand[23]也指出，隔离两个液珠的薄膜之破裂会因为该处的界面张力急剧升高而遇到阻碍。若乳化剂溶于成膜的液体中，即溶于外相中，上述情形即可发生，因为在此情形下吸附的速度较慢。前曾提过 Bancroft 联系乳化剂溶度与乳状液类型的规则。Hildebrand 的说法实际就是以一种微妙的方式来陈述这个规则的原因。

从这些早期理论中可以看出，多数作者皆将类型理论当作基本的，而将稳定性看成是很简单的问题，用 Quincke[6] 的理论就完全可以解决了。

Roberts[24] 的理论是一个例外。此理论虽然只是定性的，但在某种程度上吸取了当时一些理论中的精华。他还预料到作为控制某一药剂的乳化能力之因素的近代的油-水亲合平衡概念*。他指出，表面活性物的离子之(电荷/质量)比例越低，则其在界面上的吸附量越大。因此在界面上乳化剂比更小的离子易于被吸附，因为(电荷/质量)的比例对于后者不利。

Roberts 的乳状液模型是乳化剂分子（或离子)同时伸入两相之内(这是与 Langmuir, Harkins 的概念相符的)。他认识到此种安排会导致在界面上形成双电层。在 W/O 型乳状液中，此种排列可能产生两个双电层，界面的两边各有一个。这个双电层对于乳状液的稳定起了重要作用。

* 即§ 6.26 的 HLB(油-水账)——译者注。

乳状液稳定性理论的近代发展

早期的乳状液稳定性理论主要讨论乳状液的类型和变型现象。在本章开始即已提过，任何乳状液稳定性理论皆必须能解释这些现象，而且这些现象必须是理论假设的自然结果。在此处我们必须承认，近代研究(约自 1941 年以后)还未能使我们得到一个这样的理论。

在此节中我们将讨论一些相关的重要研究及其理论涵义，至于电荷及双电层的效应则将在本章的另节中讨论。

§ 4.6. 界面膜的性质 King[25] 曾指出，乳状液有三种主要类型。

1. 油的水溶胶。这是无稳定剂的乳状液，主要是 O/W 型的，内相之量少于 1%。

2. 为电解质所稳定的乳状液。Cheesman 和 King[26] 证明，少量的电解质可以稳定 W/O 型的乳状液。

3. 为乳化剂所稳定的乳状液。通常所注意的乳状液即属于此类。乳化剂可以是胶体物质(包括表面活性剂)或固体粉末。

关于后二类 King[25] 曾指出一件有意思的事实。浓度为 1% 的油酸钠一般皆产生 O/W 型的乳状液；但在很低的浓度下则可以产生 W/O 型的。这就意味着，在很低的浓度油酸钠的性质近于正常的电解质而不象胶体电解质。

若只考虑稳定过的乳状液，King 认为决定稳定性的最重要因素是界面膜的强度和紧密程度。除了能影响膜的性质者外，其他一切因素皆是次要的。在这些次要因素之中，乳化剂的浓度是重要的，因为只有在乳化剂的量不足以组成一个连续的膜以将油珠包住时，电解质才会对一个较浓的乳状液(即油的浓度比较大)之稳定性发生严重的影响。他认为界面张力对稳定性的作用可能是很次要的，但是因为界面张力之降低而在界面上发生的乳化剂吸附却极其重要。他还觉得粘度本身不能解释乳状液的稳定性，

虽然一般地说，粘性较大的乳状液也是比较稳定的。因此和界面张力相似，高粘度只是稳定的征状而非其原因。这个结论与后来Neogy 和 Ghosh[27] 的结论(§ 3.10)一致。但是从另一方面看，乳油分层(creaming)却的确和乳状液的粘度有关(参看下章)。

关于界面膜的物理性质之作用，Coutinho[28]、Lachampt 和 Dervichian[29] 也得到类似的结论。然而从整体说来，这些研究仍是定性的。例如除了以乳化剂的实际浓度为膜强度的定量基础外，King 所能提出的也就不多了。

Schulman 和其共同工作者的结果[30-32]可代表更为定量的研究。在用亲水天平研究单分子膜时，他们发现若将一个不溶于水的单分子膜在水溶液（如表面活性物的溶液）上展开，有时有些溶质会自水中进入膜内。Schulman 和 Friend[32]指出，倘若溶质仅仅穿入单分子膜，则将膜压缩时，该物即被挤出来。但是穿入的分子若与膜中的不溶物成了"复合物"*，则此复合膜比任一单独组分的膜都结实，能经得起更大的压力。

借测定苯、水和另一组分组成的三元系的介电极化、粘度与界面张力，Pilpel[33]得出在水与通常为乳化剂的第三组分之间确有相互作用，并因而生成某种复合物。

Sumner[34] 讨论了界面膜性质和乳状液诸相的关系，提出在两种液体构成的乳状液中，界面膜的可透性将决定由何种液体形成稳定的液珠分散于另一液体中。膜的可透性取决于乳化剂分子排列的紧密程度。显然，这种说法是 Bancroft 规则(§ 4.1) 的一种更为巧妙的陈述。无论如何，膜的可透性对乳状液的性质和稳定性可能有重要影响，对此点应加仔细考虑(§ 5.20)。

近年来，采用各种实验技术，包括光学显微镜、电子显微镜和X-射线衍射，来研究界面膜的性质。例如 Marques Delgado[35] 使用上述技术研究橄榄油和豆油乳状液中的相间膜 (interphase membrane)；Martinez Moreno, Catalina 及 Gomez Herrera[36]

---

* 原文是 complex，它可以是化合物，也可能是牢固的混合物——译者注。

用电子显微镜研究为烷基芳基磺酸盐和磺化丁二酸盐所稳定的O/W乳状液。脂蛋白的界面膜较厚，能随油珠改变其形状，而负离子型乳化剂的膜较薄，易于起皱，他们用此来解释何以用脂蛋白稳定的乳状液其稳定性最好。

§ 4.7. 混合乳化剂的膜 此种膜对乳状液的重要性是Schulman 和 Cockbain[37] 搞清楚的。他们如此推论：对于气-水界面适用的结论，对于油-水界面也同样适用。这就是说，倘若在界面膜上有"复合物"生成，则此膜的强度增加，更不易破裂，因而液珠就不易聚结，乳状液就更稳定。

根据这个概念，他们对于O/W 乳状液作了大量的研究。他们所用的分散相是 Nujol*，乳化剂有十六烷基硫酸钠、胆甾醇、油醇、反十八烯-9-醇(elaidyl alcohol)、十六醇、硬脂酸钠、反十八烯-9-酸钠(sodium elaidate)、油酸钠、十六烷基硫酸酯 (cetyl sulfate)、十六烷基磺酸盐、十六酸钠、十六烷基三甲基溴铵盐(cetyl trimethylammonium bromide)、牛磺胆酸钠 (sodium taurocholate)、甘胆酸钠及脱氧胆酸钠(sodium desoxycholate)。乳状液的稳定性是用刚刚可以看见分层所需之时间测定的。

他们的结论是：欲达到O/W 型乳状液的最大稳定度，必须满足下列条件：界面膜上有电荷，完全为离子所遮盖，而且稳定。这末一项也是保证界面张力最低的条件[38]。

若有明显的复合膜生成，紧密的堆积就最容易实现。使此种情形在乳状液体系中最易于实现的方法是除了水溶的乳化剂之外再用一些能与此表面活性物"作用"的油溶物。界面上的电荷是自水溶乳化剂的电离来的。

一般地说，在空气-水界面成稳定"复合物"的东西也就是对乳状液稳定作用最大的东西。例如水中若含十六烷基硫酸钠，油中若有胆甾醇或反十八烯-9-醇，则在气-水界面上成复合膜，同时也得稳定的乳状液。相反的，胆甾醇酯和油醇(反十八烯-9-醇的

* 一种精炼过的矿物油——译者注。

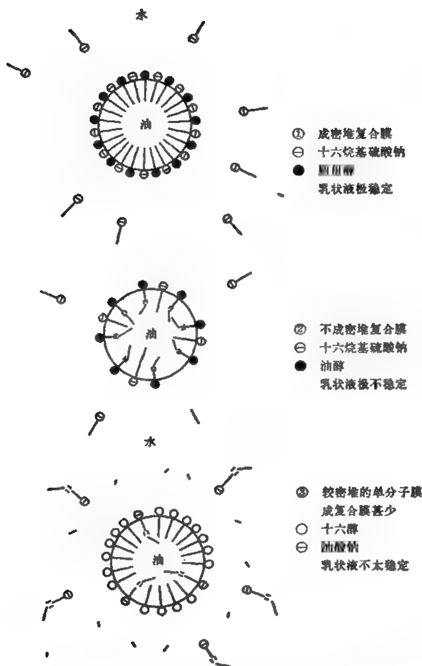


图 4-6　在油-水界面所成之复合体系[87]
① 十六烷基硫酸钠和胆甾醇组成密堆复合膜，产生极稳定乳状液；② 十六烷基硫酸钠和油醇组成稀松复合膜（因醇中双键的缘故），乳状液极不稳定；③ 十六醇和油酸钠组成比较紧凑之复合膜，乳状液稳定性中等。

立体异构体)在气-水界面上不成复合膜,所成之乳状液也不稳定.自 Schulman 和 Cockbain 文[37] 中摘来的图4-6 可使我们了解分子的堆积与乳状液稳定性的关系. 图4-6(1) 暗示, 应当调节水溶物与油溶物之量以使在界面上的密堆膜中二种分子一般多. 他们还发现,欲得很稳定的乳状液,液珠的直径最好不超过3微米,若是再小就更稳定.

自上面的结果我们可以得到这样的结论:自气-水界面的研究可以得到很多关于乳状液中界面膜性质的知识. 应用此结论时应当谨慎,虽然 Alexander[39] 曾证明,油-水界面单分子膜的多数性质皆可自气-水界面的状态方程式及界面张力数据得到.他证实在界面张力降低很少时,油-水界面上每个分子所占的面积远大于其在气-水界面上的面积;但是界面张力若继续下降,则二面积逐渐接近,直到最后完全相同. 在油-水界面,一切简单化合物的性质皆可用下式表示之:

$$(\gamma-\gamma_0)(A-A_0)=C \qquad (4.1)$$

γ 是界面张力,A 是一个分子所占的面积,γ_0、A_0 及 C 皆是常数.

有一件值得注意的事是 Schulman 和 Cockbain[37] 所研究的复合膜对于泡沫的排水性质也有重要作用, 因而对于泡沫薄膜的强度有基本性的贡献[40].

应当承认上面所描绘的图型具有很大的真实性. 例如很早人们就知道, 用混合乳化剂所得的乳状液常常比用单个乳化剂所得者更稳定, 在许多实例中这是因为在界面上有复合膜形成. Aickin[41]证明,若于洗涤液中加一点简单的极性化合物, 如油醇,可使矿物油更容易自羊毛洗去. 与上述结果相符, 此种好效果乃油溶添加剂所致. 洗羊毛的最后结果自然是稳定的O/W乳状液. Aickin 指出,加入油醇使表面张力降低. 显然他是将这当作主要的效应. 自前面的讨论[37,38]容易看出, 这是堆积更好的征状而不是乳化更好的原因.

但是我们也不宜毫无保留的接受 Schulman-Cockain 的意见. 例如 Fischer 和 Harkins[13] 的数据(参看表4-1)指示,在他们研究

过的最稳定乳状液中，每个稳定剂分子在界面所占之面积可有很大的范围．倘若肥皂分子是像所假设的那样被定向吸附，则自亲水天平所得的数据指示，在堆积最密的单分子层中，每个分子应占20.5埃^2(表2-5)．但是Fischer和Harkins的数据告诉我们，在界面上每个稳定剂分子所占的面积在24.2至44.5埃^{2}之内仍可得稳定的乳状液(表4-1)．

此外，Schulman和Cockbain[42]对于W/O乳状液的结论，可能不是普遍正确的，虽然对他们所研究的体系无疑是正确的．例如，在此种体系中，他们将稳定性完全归功于界面膜的物理性质而不考虑电荷的效应*．虽然在这篇文章[42]中他们对于变型过程引出了有价值的结论(见下章)，但是在W/O型乳状液中有电荷存在是有实验证据的．

关于混合乳化剂的效应，Dickinson和Iball[43]得到一些颇有意思的结果．他们所用的乳化剂是这样的．若是两种合用，预期它们能成"复合物"；若单独使用，则所成乳状液的类型是相反的．他们用环己烷在水中，和一种矿物油在水中的乳状液，选择十二酸钠为O/W型，甘油油酸一酯为W/O型乳化剂．

在他们所用的浓度，对于环己烷-水体系，十二酸钠是低效乳化剂．但是加少量油酸一酯后，即发生变型而成了稳定的乳状液．在用十二酸钠及油酸一酯稳定的乳状液中，变型现象在50%矿物油处发生．他们认为这个现象有两个主要原因：(1)粘度对于乳化过程的纯粹流体力学效应；(2)油相粘度之增加阻碍了油酸一酯在乳化时扩散至界面．因此搅拌的速度和方式及相体积的比例可影响所得乳状液的类型．界面膜的精确物理结构虽然重要，却不起决定性的作用．将来讨论乳化的物理时还要回到这一点(第七章)．

近来Кремнев[44]研究Schulman-Cockbain型[37]的混合乳化剂对浓乳状液的稳定作用．他发现用脂肪醇和油酸钠的触变混合

* 这种说法有欠公允．Schulman和Cockbain并未忽略电荷的影响——译者注．

物可得极稳定的苯在水中的浓乳状液，因为在乳化过程中被破坏的触变结构可以很快得到恢复．无论是将醇加在苯内还是加在1%的油酸钠溶液中，乳状液的稳定性皆随着醇的链长及浓度增加．他用过丁、戊、辛及十六醇．于1%的油酸钠溶液中只须加入0.1%的十六醇即可得极其稳定的60%苯乳状液．这个结果与Schulman 和 Cockbain 的不符．在他的文章中 Кремнев 还报告了油酸钠十六醇混合物的触变性质．

另外，Cockbain 和 McRoberts[45] 在研究乳状液稳定性时发现，生成"复合物"能对乳状液之稳定起重要作用，例如在石蜡-水界面上胆甾醇与十二酸钾之混合吸附膜，其稳定作用较之单独使用胆甾醇或十二酸钾时皆高．

在一篇有趣但富于折衷意味的文章中 Mahler[46] 合并了 Bancroft 的溶度概念，Ostwald 的相体积比例概念及 Schulman 和 Cockbain 的观点．他的结论如下：善于溶解界面杂质* 的溶剂在稳定的乳状液中易成外相；相对体积大的相有成外相的趋势．任何化合物，只要它能破坏"杂质"的膜，或将其变成一个溶解性质与前相反的膜，就可以破坏乳状液，或使其变型．

§ 4.8. 界面膜与界面粘度 以往人们的注意力集中在乳化剂对乳状液总粘度之影响，直到近年对界面膜之粘度性质仍研究不多．在前章曾提及膜粘度对乳状液宏观粘度可能起的作用（§ 3.10）．但 Ross[47]指出，更为重要的是膜之粘度还对乳状液稳定性本身有着重要的影响．诚然，此种作用的详细本质还不很清楚．

直观地看，一个高粘度的或刚性的界面膜对液珠的聚结而言是个障碍．Cockbain 与 McRoberts[45] 指出，即使中等大小的粘度也应起一定作用，因为发生聚结时要求界面上的乳化剂分子移位，而粘度能阻碍其进行．

另方面，Blakey 与 Lawrence[48] 却注意到许多稳定的乳状液并不具有高的界面粘度．一些含有羧基金属盐的体系，其粘度高，

* 原文 contaminant 一字之意义殊不清楚．揣测之，似应与Schulman 和 Cockbain 的混合膜相似——译者注．

但界面层也许厚于单分子。饶有趣味的是 Blakey 与 Lawrence 发现,在乳状液稳定性与表面塑性之间有着某种关系。总的来讲,他们的结论是界面粘度对O/W型乳状液的稳定性不起作用,对W/O型的则起作用。

Sherman[49] 对 W/O 型乳状液中负离子型乳化剂失水山梨醇倍半油酸酯之界面膜性质做了研究。在矿物油-水界面上此膜很粘,外观为固态。当其吸附在界面上时,界面粘度在 400 至 600 小时内达到最大值。Criddle 和 Meader[50] 在其一系列类似的实验中也发现这种老化效应。

Becher[51] 对甲苯-水界面上失水山梨醇单硬脂酸酯膜之界面粘度做了类似的研究,他得出:自乳化剂中抽提掉水溶性组分(其含量为百分之几)后,界面粘度与相应的界面膜即告消失;经如此处理后,O/W 乳状液的稳定性较之未处理的显著下降。这一结果和 Blakey 与Lawrence 的早先工作[48]全然不同。

近来,界面膜的流变性质对石油乳状液稳定性之影响引起了人们的注意(§ 9.4),如 Dodd[52]、Blair[53]、Harvey[54] 等人的工作。其中,Blair 从界面膜性质出发,讨论了石油乳状液破乳的机理。此类乳状液颇为重要,在第九章中将进一步讨论。

在这方面诸家结果往往互相矛盾或模糊不清, 可能的原因有:表面粘度和界面粘度的测量方法太不灵敏;粘度值即使比大多数仪器所能测出的数值低出一个数量级,它对乳状液的稳定性仍起重要作用。表面粘度与界面粘度的测量方法将在第十章中介绍(§ 10.18)。

可能,界面膜的重要性质是其弹性,而不是粘度,但界面弹性的测量方法在现时更不成熟[55]。

§ 4.9. 界面膜的大小厚薄 近年来出现了许多工作,特别是苏联学者的工作,其注意点是界面膜的大小厚薄,而不是膜的精细结构。

Кремнев 和 Соскин[56] 曾研究苯在 5%油酸钠水溶液中之乳化。接连地将苯加入水相而摇之,直到再加入一点苯乳状液即不

稳定为止．Кремнев 将此极限乳状液叫作凝胶状乳状液．此种乳状液的特点可用 v_m 表示之．这个数量是能为 1 厘米^3 油酸钠溶液所乳化的苯之最大体积．根据在显微镜下所测得的液珠体积及面积可自

$$\delta=\theta v_1/A \qquad (4.2)$$

以计算界面膜的厚度 δ．式中之 θ 是油酸钠溶液的体积与分散相体积 v_2 的比例，v_1 和 A 是用显微镜测得的液珠体积和面积．

Кремнев 和 Соскин 显然是用这个数量来衡量水化膜的厚度．读者当能回忆，Sibree 曾提出过一个公式 (3.23) 以表示乳状液的粘度与相体积的关系．为了解释公式中常数 h 的物理意义，他也假定膜是水化的．

在他们所研究过的体系中，极限乳状液的 δ 值皆约为 0.01 微米．和颗粒分布曲线的情形相似，v_m 值和乳状液的制备方法有关(§7.1)，但液珠的总面积却与制备方式无关．用三种不同的摇动方式（很激烈地振荡，较缓慢而比较均匀地振荡，完全均匀地振荡）制得 v_m 皆为 100 的乳状液，它们的 δ 是0.010，0.018 和0.024 微米．若再振荡之，后二种乳状液可以分散得再细些，而第一种则不能因其 δ 已为最小值．静置之，极限乳状液会自动发生变化，膜的厚度增加，界面面积减少．在二十四小时之内，一个 $v_m=100$ 之乳状液的 δ 自 0.01 微米变到 0.025 微米，同时其面积自 1×10^6 变到 0.4×10^6 厘米^2．后一数据相当于每个油酸钠分子所占的面积是 100 埃^2．这是一个相当稀的界面膜．

在后来的一篇论文中 Кремнев 和 Соскин[57] 报告了乳化剂浓度对界面膜大小的影响．他们提出一个很有价值的看法，即不能以 v_m 值来表示一种稳定剂的乳化本领，因为上段已经指出，v_m 的数值要看制备的方法．但是极限乳状液的界面面积或其界面膜的最小厚度 δ 则可以衡量乳化剂的真正乳化本领．例如水相中油酸钠的浓度自 1%变到 5、10、15%，极限的面积就自 33 变到 100、100、110×10^4 厘米^2．这个结果表示，只要乳化剂的浓度在 5%以上，界面面积和 δ 就皆和它的浓度无关．在 1% 油酸钠的体系中，

它的每个分子所占之面积是 160 埃^2. 这就表示在适当的条件下极稀的单分子层也可以是有效的稳定剂. 这个结论与 Schulman 和 Cockbain[37]的结论不完全相符.

Кремнев 等[57]还发现，乳化剂的浓度若是 1、5 和 15%，则能为1克油酸钠所乳化的苯体积是 3.3、2.8 和1.4升.此结果表示油酸钠的稀溶液能更有效地被利用. 这个数目所衡量的是乳化效率而不是上文所提到的乳化本领. 制胶片用的明胶之乳化本领才有油酸钠的 1/8.

根据 Кремнев 和 Соскин 的乳化本领定义，Кремнев 和 Каган[58]评定了几种油酸皂：Na、K、Rb、Cs 的油酸盐.与从前的结论相符，为 1 厘米^3 皂水溶液所乳化的苯量与制备方法及乳化剂浓度有关. 表 4-2 中是用 0.32 N 溶液所得的结果.

表 4-2 几种皂的乳化本领[58]

皂	v_m	δ(微米)	面积/分子 (埃^2)
油酸钠	178	0.01	50
油酸钾	190	0.005	103
油酸铷	223	0.0035	147
油酸铯	247	0.0020	258

自表可见膜的厚度和每个分子所占的面积皆因皂的不同而改变. 改变的方向与皂中正离子半径的方向相同，虽然比例并非简单的. 在此处反离子的大小似乎对于界面膜的性质也有影响*；大离子皂的膜，即使是很稀，仍可使乳状液稳定.

---

* 此结论至少是不清楚. 在溶液中离子大小的次序是 Na^+(1.80), K^+(1.27), Rb^+(1.16), Cs^+(1.155)；在晶体中则是 Na^+(1.012), K^+(1.341), Rb^+(1.488), Cs^+(1.678). 不知作者是指哪一种. 若是前者，则结论应相反；若是后者，则无物理意义，因不能想象这些离子在水中而不水化. 若假设分子是不电离的，仍不易体会为何 δ_{Na} 比 δ_{Cs} 大五倍. 后膜若是单分子的，则前膜至少是五分子厚 为何相去如此之多？——译者注.

Кремнев 和 Соскин[59] 还研究了界面膜的大小对苯在 5%油酸钠溶液中的浓乳状液稳定性之影响。这些乳状液是将混合物自熔结玻板漏斗挤过以制备的.假设液滴是靠紧的，则其距离 2δ 可自液滴的浓度计算之。若以 $-\frac{dm}{dt}$ 代表乳化量减少的速度，则它和距离的关系可用

$$\frac{dm}{dt}(2\delta-2\delta_0)=\text{常数} \tag{4.3}$$

表示之。式中之 $2\delta_0=0.02$ 微米，2δ 可自 0.03 至 0.12 微米。δ 越大则乳状液越稳定，因为自由的乳化剂溶液可以修补被损坏了的稳定膜，并且在液滴互相滑过之时起润滑作用。这个润滑作用可用下述实验证明之。在一个小玻璃球中加一些水银，然后使其在乳状液中下堕。此下堕的时间与 $(2\delta-2\delta_0)$ 成反比。

Кремнев[60]还研究了电解质对界面膜厚度之影响，他发现为油酸钠稳定的苯在水中的乳状液其膜的厚度与水相中油酸钠的浓度有关。加入氯化钠的量低于 0.01 N时，没有影响；浓度在 0.01 至 0.15 N时，δ 随浓度而增厚。当氯化钠浓度在 0.15 至 0.30 N 之间，得不到稳定的乳状液.浓度增至 0.30 至 2.0 N时，乳状液为 W/O 型，这时 δ 随浓度而变薄。

Кремнев 等还将其研究推广到 W/O 型乳状液.例如 Кремнев 和 Куибина[61] 很详细地研究过用油酸三乙醇铵稳定的 O/W 和 W/O 型乳状液。乳化剂浓度在 0.23—0.31 M 范围内时，最浓的 O/W 型苯乳状液的 δ 皆等于 100 埃，界面膜上每个乳化剂分子的面积为 50—70 埃^2.用 0.22M十八酸三乙醇铵制备同型的乳状液，其δ 是 110 埃，表示油酸中之双键对于乳化作用没有影响。应注意只有对于稀的表面膜，如 Кремнев 等所用者，才可能是这样的；对于 Schulman 和 Cockbain[37] 所用的浓膜，则因其能改变分子的几何形状，油酸中的双键对乳状液稳定性可有显著的影响。

Кремнев 和 Куибина[61] 发现油酸三乙醇铵在苯或甲苯中的溶液能将碳酸铵的水溶液乳化成 W/O 型的乳状液。在这些乳状

液中，δ 很小，才有 20 埃，相应地乳化剂的界面浓度约为每个分子占 130 埃^2。此种乳状液皆相当硬，内含许多直径约为 1 微米的气泡。油酸三乙醇铵能使盐的水溶液（但不能用纯水！）成稳定的 W/O 乳状液，因为盐能使乳化剂在水与苯间的分配移向苯方。例如水中若有 1.5 M 的 $(NH_4)_2CO_3$ 或 KCl，则苯自水溶液中萃取的油酸三乙醇铵量自 0.3 增至0.7；用 Na_2SO_4 则增至 0.8；用 KI 则增至 0.86；用 NaI 则增至 0.90。

§ 4.10. 界面膜与液珠直径 Фихуровский 和 Футран[62]在显微镜下观察小油珠在乳状液中上升的速度。若无乳化剂，则上升速度与 Stokes 定律(§ 5.1)相符；若有乳化剂存在，则须以有效半径 $\rho=r+\Delta r$ 代替油珠的半径 r。以 V 代表无乳化剂时的上升速度，以 W 代表有乳化剂时之上升速度，则 $W\rho=Vr$。由此可计算 Δr。用直径在 2—20 微米之间的油珠，他们得到下面的 Δr 约值：在 0.1%油酸钠中，Δr 是 0.25—0.3 微米；在 0.82%油酸钠中的数值是 0.55 微米；在 0.1%皂素中是 0.2—0.25 微米；在 0.82%皂素中是 0.8—0.85 微米。这些数值大于 Кремнев 等人所得的界面膜厚度。但是作者们指出，他们没有考虑膜和水的密度可能不同。此点可能有显著的影响。

Бромберг[63]研究用油酸钠的稀界面膜所稳定的 O/W 型乳状液，发现颗粒分布随时间改变。但是若用很浓的膜，分子面积为 11—15 埃^2，则经过几星期其分布仍不变（有时它的温度高至 150°C！），但分散相(苯)的量则减少，这个减少(显然是发生分离的结果)与盛器的形状有关：在窄管中加速，在宽管中则变慢。Бромберг 却自相矛盾地说：乳状液-空气或乳状液-苯界面越大，则分散相量之平均减少速度也越高。显然在此处发生的是“表面聚结”。

他还发现这个用油酸钠的凝聚界面膜保护的极浓乳状液在水中会膨胀，直到水缝的平均厚度(2δ)约为 4 微米。在离心器中甩之，可将其降至约 1 微米。正象所预期的，在强烈的离心力下乳状液会破坏。将水冻出，2δ 值约为 0.9 微米时，苯即析出。加入甘

油在冷冻时对乳状液有保护作用.

§ 4.11. 展开系数与稳定性 关于乳状液稳定性乃界面张力降低之结果的天真想法虽然早已被抛弃，但界面张力的大小不无影响. 近来 Ross、Chen、Ranauto 和 Becher[64]得出，在乳状液两相的展开系数(有乳化剂存在)和它的稳定性间有一定关系.

以 O/W 乳状液中的一个油珠为例，如图 4-7 所示，因分层或无序运动油珠在乳状液中上升，到达表面后有两种可能结果.第一种情形是油珠在表面上展开成油膜，即不再成珠；另一种情形是油珠并不展开，在适当时机它重新回到乳状液内部. 对于第一种情形，此过程不断重复便引起破坏. 很清楚，乳状液稳定性要求相间的展开系数为负值($S<0$).

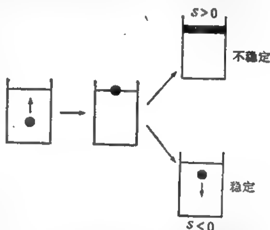


图 4-7 O/W 乳状液中一个油珠的结局 油珠在表面处时，$S>0$ 代表不稳定；$S<0$ 代表稳定[64].

展开系数中不仅包含界面张力项，还有两相之表面张力(式2.19)，因此在上述讨论中指的是这三个参数间的复杂相互关系，而不是界面张力一项.

应当指出的是，上面的讨论只是用来说明展开系数为负值的重要性，而并无代表破乳的真实机理的意思，尽管有一些乳状液是按这种方式破坏的. 此外，还应说明的是负的展开系数确实导致稳定的体系，而展开系数的符号与乳化剂性质有关，后者对乳状液稳定性的重要意义是人所共知的(§ 6.27).

§ 4.12. 其他理论 Мартинов[65]曾从表面能的观点考虑二液体间之过渡层. 他的结论是对于指定的一对液体，乳化过程大致是向使 β/α 比例值较大的液体成为分散相的方向进行 (β 是压缩系数，α 是热膨胀系数). 加入乳化剂的效应常常可以根据溶质

对这个比例的影响以解释之。例如溶解溶质后水的 β/α 增加，因此有时水溶液可以在某有机液体中乳化，而纯水则不能。此理论也可以解释何以改变乳化剂的浓度可以导致变型(§ 3.10)。热力学分析还指示二液体混合时可能有一临界压力存在。此种分析若是正确，则设计乳化机械时应考虑之。

Münzel[66] 指出"乳状液稳定性"这个名词的意义并不很明确。稳定性可以是指乳状液的状态，即此乳状液可以是完全的或部分的不稳定，也可以指分散度，还可以指乳状液的任何体积中的液珠。此三种稳定性是不同的。它们相互之间有无关系的条件可能决定于：温度；时间对于油相的物理性质之影响；乳化剂的性质及浓度；于油或水相中加入药品（此是指药用的或化妆品的乳状液）等等因素。Münzel 认为乳状液本身的稳定性与分散度的稳定性无关。这可能是正确的，但是他的另一个结论：分散度的稳定性与分散度无关，则与 Fischer 和 Harkins[13] 的结果不符。

乳状液稳定性的电理论

在前几节中我们主要是从界面层的几何及物理性质考虑乳状液的稳定性。将来讨论非表面活性物质的稳定作用时还要回到这个观点。虽然很早人们就已经认识到电效应对于乳状液的稳定性可能有重要影响[10]，但是在这方面的理论发展则是近年来才有可能的。

关于乳状液液珠上电荷之稳定作用需要特别考虑。在考察稳定性机理前，先应讨论电荷的来源，以及带电质点的一些明显特性。

§ 4.13. 液珠上电荷的来源及符号 Alexander和Johnson[67] 指出，胶体质点上的电荷可有三个来源，即电离、吸附和摩擦接触。在乳状液中前二者的区别常常不很明显。如已指出的，从一个观点，我们可以将乳状液之所以稳定归功于在界面上有乳化剂的分子存在。若有被吸附的分子，特别是对于 O/W 型的乳状液，则表

面电荷起源于在界面上水溶基团之电离是不难想像的。例如在用皂稳定的O/W乳状液中,假设穿过界面而伸入水相的那些羧基"头"的大部分电离是极其合理的。这就是说,实在组成液珠界面的基团是$-COO^-$。因此实际上液珠为一层负电荷所包围。

在另一方面,在用非离子的表面活性物或其他非离子的物质所稳定的乳状液中,特别是在W/O型的乳状液中,就不易想象表面电荷是来自上述机理的。然而根据Alexander和Johnson对吸附的正确理解,自水相中吸附离子却不是不会发生的。同样可能的是液珠与介质摩擦而产生电荷,就象琥珀棒与丝绸摩擦而生电一样。诚然,现时没有多少实验结果可以证实此种说法;Schulman和Cockbain[42]简直否认W/O乳状液珠上有电荷,但是除了他们研究的体系外,电荷的存在及摩擦机理似乎全有些证据。

如上面所指出的,在用皂类稳定的O/W乳状液中,表面电荷是负的。在用正离子稳定的乳状液,我们可以预期电荷是正的。换言之,可以不费事地预知为电离-吸附联合机理所稳定的乳状液上之电荷符号。事实上这是将问题过于简单化了,后面要提到的zeta-电势数据即可说明此点。但是作为一个经验规则,这还是可用的。关于自摩擦而来的电荷则不如此简单,但有时仍可用Coehn[68]的经验规则。这个规则说,若二物接触,则介电常数较高的物质带正电荷。在乳状液中水的介电常数远比常遇到的其他液相高,故O/W型中的油珠多半是负的,而W/O型中的水珠则是正的。但应注意,Coehn规则是为介电体提出的,对于导电物质不应将其当作精确规律。用各种液体与玻璃膜或硫膜作电渗透实验的结果证明此规则是正确的[69]。

和对憎液胶体一样,无论电荷是如何产生的,它们之存在皆可使体系稳定,因为质点上的电荷互相排斥,故液珠不易接触而聚结以导致乳状液的破坏。

§ 4.14. Helmholtz双电层 很久以前,在研究胶体的电性质时人们就认识到界面情形并不简单。在企图解释此种现象时,Helmholtz[70]提出了双电层的概念。他假设憎液胶体质点上的电

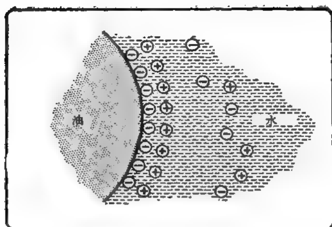


图 4-8 在油-水界面的双电层(理想示意图)

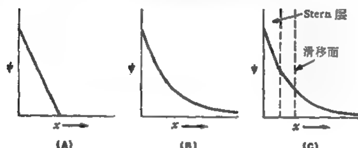


图 4-9 在油-水界面的电势
(A) 简单的 Helmholtz 理论；(B)Gouy 的扩散双电层理论；
(C)Stern 的扩散双电层理论。滑移面处测出的电势为 zeta-电势。

荷是离子在质点-水界面分布不平均所引起的。他指出，若是一种电荷的离子紧紧地附于质点之上，则电荷相反的离子即在其附近平行排起以组成一个双电层。对球形质点此种情形可用图 4-8 示意，其相应的电势分布与距离(自质点表面算起)之关系可用图4-9 A 表示之。这种分布与一个由两个同心圆壳所组成的电容器相符，但是可以证明，这是和两块距离小于一分子的平行板所组成的电容器一样的[71]。

§ 4.15. Gouy 扩散双电层 根据 Helmholtz 的理论在界面的电势降应是很陡的[图 4-9(A)]。考虑到液相中离子的流动性及分子的热运动，离子能否排列得像 Helmholtz 的模型那样整齐

是极可怀疑的。为纠正此缺点，Gouy[72]建议双电层是扩散的，外离子层的电荷密度随着距离之增加以指数下降［图 4-9 (B)］. 在此处应注意，若将球形质点缩成一个几何的点，此理论即简化成 Debye-Hückel 的强电解质理论. 将 Gouy 所假设的电势引入 Poisson 公式中，可导出很有意思的结果，其中之一是

$$\varkappa=\sqrt{\frac{8\pi n z^2 e^2}{\varepsilon k T}} \tag{4.4}$$

式中 z 是反离子的价数，n 是在溶液里面，即距双电层很远处，1 厘米^{3}中的反离子数目，e 是元电荷，ε 是介电常数，k 是 Boltzmann 常数，T 是绝对温度. $\frac{1}{\varkappa}$ 是双电层的"有效厚度"*，自式 (4.4) 知 $\frac{1}{\varkappa}$与 $n^{-1/2}$成比例. 这是一个极重要的结果，在乳状液的聚沉理论中还要讨论(§ 4.21)。

双电层之数学处理通常是以适当的边界条件对Poisson公式求解. 对此问题 Verwey 和 Overbeek[73]作了透彻的讨论，公式的精确解往往得不到，只能得近似解. 但近来 Guggenheim[74]使用计算机，将 Poisson-Boltzmann 公式的解列成表，而 Loeb, Overbeek 和 Wiersma[75]对球形胶体质点上双电层做了具体计算，包括电势、电荷密度和自由能等数值.

§ 4.16. Stern 扩散双电层 虽然 Gouy 的扩散双电层概念有一定的真实性，但仍有缺点。为了改正这些缺点 Stern[76]提出一个新模型. 这个模型可以说是 Helmholtz 和 Gouy 模型的折衷［图 4-9(C)］. 根据这个理论，双电层有两部分：一部分约有一分子厚，基本上固定在界面之上. 这层的电荷与质点的电荷相反. 在此层与质点之间有一个很陡的电势降，我们可将此层叫作 Helmholtz 层；另一部分可以叫作 Gouy 层，它是扩散的，伸入分散介质之中，其电势渐渐的以指数式的速度下降［图 4-9 (B)］.

---

* 原文将 $1/\varkappa$ 当作质点的有效直径，显然是不正确的。通常将 $1/\varkappa$ 叫作双电层的厚度或有效厚度，即在距质点 $1/\varkappa$ 厘米之处，电势降至原值之 $1/e$(此处之 e 是自然对数的基数，即 2.718…)——译者注。

显然，对双电层之 Helmholtz 层中反离子的定向排列也应有个模型，习惯的做法是假定反离子是按 Langmuir 公式被吸附的。

§ 4.17. 电泳 将一乳状液(或任何憎水胶体)放在电场中，因其带电故液珠即将根据其电荷的符号向相反的电极移动。此种现象叫作电泳。

在显微镜下观察液珠，可以测定其移动的速度，但是更常用的是界面移动法。在此方法中我们观察在电场中乳状液(或溶胶)与分散介质间的界面之移动。界面移动的速度即是液珠的平均速度(参看第十章电学测定)。

因测得的质点速度 v 与外加电势梯度 E 有关，电泳结果通常用淌度 u 表示，$u=\frac{v}{E}$，它的单位是微米/秒/伏/厘米，即单位电势梯度下液珠的速度值。

§ 4.18. 电泳与 zeta-电势 Helmholtz[77]试图解释双电层之存在与各种电动现象(包括电泳在内)间的关系。他指出，若质点上的电荷与液体中电荷之代数和为零，则整个体系的电重心不因外加电势而移动。但是电场能使带负电的质点和带正电的水层向相反的电极移动。自这些假设出发，自流体力学和电学的原理 Helmholtz 推导出电渗速度 v 的方程式[77]

$$v=\zeta\epsilon E/4\pi\eta \tag{4.5}$$

其中 ζ 是所谓的 zeta-电势(或电动电势)，ϵ 是介电常数，E 是外加电势，η 是介质粘度。请注意这个 zeta-电势不是界面处的电势，而是双电层中某点的电势，大致为滑移区之电势[参看图 4-9(C)]。

虽然 zeta-电势不等于双电层之电势，但与之有关。通过测量电泳速度来测定 zeta-电势，这点对乳状液稳定性理论之发展而言是非常重要的。

Smoluchowski[78]证明式(4.5)对于电泳亦适用。Debye 和 Hückel[79]指出，式(4.5)中的常数值与质点形状有关，球形质点的公式应为

$$v=\zeta\epsilon E/6\pi\eta \qquad (4.6)$$

不论式(4.5)还是式 (4.6)，皆是简单的 Helmholtz 双电层模型之结果．采用 Gouy 提出的电荷成指数分布的模型，可以得出电泳淌度 u 的方程式

$$u=\frac{\sigma}{\eta}\frac{r}{(1+\kappa r)} \qquad (4.7)$$

式中 σ 是表面电荷密度(自电势分布算出)，η 是粘度，r 是质点半径，κ 的定义见式(4.4)．此式指示电泳淌度不但与质点的形状有关，还要看它的大小．

仔细考虑形状的影响后，Henry[80]证明式(4.7)不是完全正确的，尚须用一个(κr)的函数乘之：

$$u=\frac{\sigma}{\eta\kappa}\frac{\kappa r}{(1+\kappa r)}f(\kappa r) \qquad (4.8)$$

(以 κ 乘分子及分母为的是将一切皆用 κr 表示)． Henry 算出 $f(\kappa r)$，并绘图以表示其性质（图 4-10)．曲线 1 是以 $f(\kappa r)$ 与

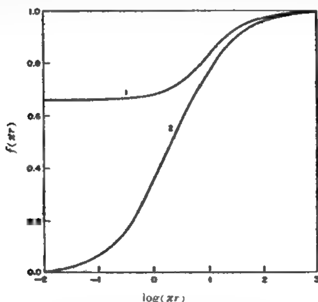


图 4-10 液滴大小对电泳速度的影响[80]

1 $f(\kappa r)$对 $\log(\kappa r)$的曲线； 2 $\frac{\kappa r}{1+\kappa r}f(\kappa r)$对 $\log(\kappa r)$曲线．

$\log(xr)$ 所作之图，曲线 2 是以$\frac{xr}{1+xr}f(xr)$与$\log(xr)$所作之图.

Mooney[81]详尽地测定了很多乳状液在水中及在稀电解质溶液中的电泳淌度. 他研究了下列乳状液的淌度与液珠大小的关系：石蜡在水中，在 0.0001 NHCl 中，在 0.0008 $N$$CuSO_4$中及在 0.001 NNaOH 中；碘苯，三溴乙醇及二甲基苯胺在水中. 虽然淌度随着液珠的大小改变，但是却与 Henry 理论所预示的完全不同. Abramson[82]认为这种偏差可能是因为没有考虑 σ（表面电荷）与质点大小的关系，亦即未考虑蒸气压力或溶度改变的影响.

Booth[83]指出，上面这些公式只对于固体质点才是正确的，因此对于乳状液不能应用. 经过麻烦的计算，他发展了一个液体小圆球在电解质溶液中的电泳理论. 他导出表示电泳速度与所加电势、在液珠中与其周围的电势分布、介质的介电常数、介质与液体的粘度等等数量之关系的普遍公式. 在推导中他假设电泳时液珠仍保持其球形，并略去电解质的张弛效应. 除了适用于 Debye-Hückel 的电势分布的公式外，他还导出对下列电荷分布情形的详细公式：

（1）球中无电荷；所有的电荷皆在界面；

（2）电荷在体积中均匀分配；

（3）球为双电层所包围.

他证明所得的公式与前人为特殊情况所导出的公式相符. 例如在(1)的电荷分布条件下，他的公式和 Smoluchowski 对不导电的小球所导出的公式一样.

引用适当的假设，我们可以用 Booth 的复杂公式自电泳数据计算 zeta 电势. 但是考虑到种种尚未完全解决的因子，自简单公式(4.6)所得的结果之误差是很小的. 因此自实用观点，Booth 公式的意义并不很大. 近来，Pickard[84]详细地重新检查了电泳过程的基本方面，而 Hunter[85]指出了在计算 zeta-电势时所必需考虑的一些重要校正项.

Anderson[86]、Chattoraj 和 Bull[87]证明，根据表面活性离子在

油-水界面上的吸附量测定以计算乳状液的表面电荷，其数值与实验测得的电动电势很好相符。Haydon[88]则证明，表面电荷密度小于 30000 静电电位/厘米^{2}时，结果可以很好相符；高于 30000 静电电位/厘米^{2}时表面电荷虽增加，实际上 zeta-电势却随之下降。

产生偏差的原因（至少是部分原因）是自电泳淌度之测量以计算 zeta-电势时假定了双电层区域的介电常数及粘度是和溶液内部一样的[式(4.5)与(4.6)]。Lyklema 和 Overbeek[89]对此做了讨论，并得出结论：介电常数引起的影响可以不计，但粘度之校正在有些情形下很重要。他们还讨论了此种现象对 zeta-电势与整个双电层电势间关系之影响。

§ 4.19. 乳状液的电泳结果 早期对于乳状液电泳的研究主要是关于 pH 及各种离子对淌度的影响。在这方面，Roberts[90]和 Dickinson[91]皆作过很多工作。后者研究 pH 对于正十八烷、石蜡、碘化十六烷及十八烷、溴化十六烷、氯化十六、十八及十二烷等的 O/W 乳状液之影响。实验是在 25°C作的，体系中皆有 0.01 N Na^+，pH 的范围是自 2.0 至 11.8。

在低 pH 值，所有的乳状液珠皆带很少的正电荷；pH 增加，电荷符号可自正而负；pH 在 9 以上，则液珠上的电荷达到几乎恒定的负值。Dickinson 讨论了液珠上负电荷的来源与 pH 的关系，认为这是吸附了 OH^-的结果。此结论与 Roberts 的结论相同。在界面上卤化物的分子是取向的，将卤基伸向水相。

Growney[92]用界面移动法研究含硬脂酸量不同的十二酸乙酯（液）和十八酸乙酯（固）小珠之淌度。他的实验条件和 Dickinson[91] 的相似。他发现此种成分不同的小珠淌度并不是其纯组分淌度的中间值。这就意味着在混合小珠的表面上硬脂酸的取向与在纯硬脂酸表面上的不同。换言之，在二种表面上电荷的排列方式不同，因而其 zeta 电势也不同。

从上面这些较近期的结果看来，值得注意的是 Powney 和 Wood[93]的早期数据并不能使他们立即得出这样的结论：表面吸附与电泳性质间有简单的关系。他们测定了油珠在烷链盐（paraf-

fin chain salts) 溶液中的淌度，并与同体系的界面张力数据比较。他们所研究的体系有 Nujol 和 1-十二烷基碘化吡啶、十四烷基硫酸钠、十二烷基硫酸钠及十二酸钠。Powney 和 Wood 曾报告，在 25°C，Nujol 在水中的淌度是 −4.35 微米/秒/伏/厘米。只须加 0.000075% 的吡啶盐，淌度即降至零。将盐的浓度增至 0.0004%，淌度即达其最大值，+5.8 微米/秒/伏/厘米。但是其浓度若在 0.01% 以下，此盐几乎完全不能使界面张力降低，因而也就不能在界面上发生强烈吸附。只有在 c.m.c.(约为 0.4%) 时，淌度与界面张力之间才有关系。高的正淌度无疑是十二烷基吡啶正离子所致。但是界面张力若是不降低，这些正离子就不能作为双电层的一部分紧紧地附于界面之上，而是在扩散层内。于是为何此种离子对淌度的影响远远大于 NaCl 等简单电解质，就成了需要解决的问题。关于此点将来还要讨论。

近来 Powell 和 Alexander[94] 研究 Nujol 液珠在双辛基、双己基和双戊基磺基琥珀酸钠水溶液中的淌度。实验是在 25°C 作的，在水中及在 pH＝6 的缓冲溶液中的浓度范围皆是 0—3%。在所有的实验中，淌度对活性剂浓度的曲线皆很陡地升到一个平台。在水中的最高淌度是 8 微米/秒/伏/厘米，在缓冲液中的是 5.5 微米/秒/伏/厘米。在缓冲溶液中，曲线在低浓度区域很快地上升，在约 0.05% 时即达平台；在水中则在 0.2—0.5% 才达到平台。这是因为缓冲溶液中的离子多，降低了吸附在界面的长链离子间的斥力，因而使其更易于被吸附。他们还估计吸附在 Nujol 珠表面上的反离子数目与长链负离子数目的比例，结果约为 0.9。表面活性剂的浓度增加，此值即下降；在缓冲溶液中这个比例小于在水中的数值。

Stackelberg 和 Heindze[95] 研究了外加电解质对 O/W 乳状液电泳速度之影响，他们发现双电层理论能很好解释其实验结果。Stackelberg 和 Hübschke[96] 报告说，电解质对界面张力（自然也是对表面电荷）之影响和电动现象之间有平行关系。

尽管电泳研究对我们了解 W/O 乳状液有其重要性，但非水介

质的电泳工作做得极少。Hayek[97]在研究润滑油中的洗涤剂问题时介绍了这方面的测量技术。

Albers 和 Overbeek[98]对用重金属皂稳定的水/苯乳状液之 zeta-电势作了测量。对于非导电介质中悬浮的水珠带电问题，尽管有种种理由可以对之怀疑，但令人惊讶的是用二十二烷基水杨酸钠稳定的乳状液中，Albers 和 Overbeek 得出其 zeta-电势可高达 130 毫伏。关于这些结果对 W/O 乳状液稳定性之意义在后面(§ 4.26)还要讨论。

§ 4.20. 双电层的排斥效应 前已说过，胶质体系之所以稳定应归功于双电层的排斥作用，因为这样就可以阻止质点或液珠之接触而不会导致聚结。现在我们要对这种效应加以估计。

计算此种排斥作用只能是半定量的，因为与之有关的静电理论非常复杂。但是 Verwey 和 Overbeek[73] 相当成功地分析了两个双电层相互作用的问题。他们证明排斥能是 $\varkappa H_0$ 的函数，H_0 是液珠或质点间的距离*。两个质点间的排斥势可以很好地用下列近似式表示

$$V_R = 4.62 \times 10^{-6} \frac{r}{z^2} \gamma^2 \exp(-\varkappa H_0) \qquad (4.9)$$

其中 r 是质点的半径，z 是反离子的价数，γ 是下边函数的简写：

$$\gamma = \frac{\exp(Z/2)-1}{\exp(Z/2)+1}$$

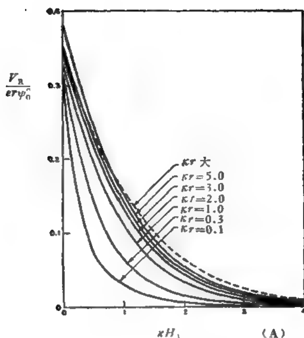
$Z = ze\psi_0/kT$，ψ_0 是双电层的电势。

图 4-11 (A)是半径不同的质点之 $V_R/\varepsilon r\psi_0^2$ 对$(\varkappa H_0)$的曲线。自图可看出，$\varkappa H_0$ 约小于 1 时排斥能即很快上升。当然，液珠之间还有一个很小的吸力(van der Waals 引力)，其势能函数可以很好地用下述近似式表示之(短距离时)：

$$V_A = -Ar/12\,H_0 \qquad (4.10)$$

式中之 A 是一个常数，其值是组成质点的分子之极化率的函数。

* $\varkappa$ 的意义可参看 § 4.15 及其中译者注——译者注。



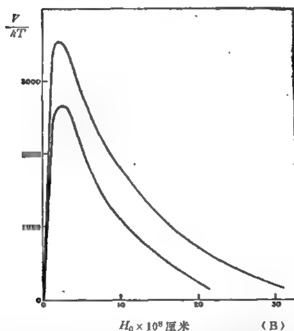


图 4-11 (A)用不同的 Z 自式(4.9)算得的二球形液珠的排斥势与 κr 的关系；(B)自式(4.9)及(4.10)之和算得的球形液珠间之总势能(二曲线之 κ 值及表面电荷不同)[78]。

液珠间的总势能是上面二势能函数之和：

$$V=V_R+V_A$$

此函数与距离的关系如图［4-11(B)］所示．图中的两个曲线的κ值和表面电荷值不同，而液珠半径r和van der Waals常数值则取合理值．可以证明，若将此图延长至很大的距离(约在100埃)，在总势能曲线上尚有一很浅的谷(图中未绘出)．这个势能的降低虽少，但在适当的条件下可使质点接近以至聚沉（见第五章破乳）．

应注意的是如此得到的结果在一定程度上与van der Waals常数A的数值有关．A值无法直接计算，估计值为10^{-12}尔格，在近似计算中采用的A值在10^{-13}至10^{-11}尔格之间．

Schenkel和Kitchener[99]近来对聚苯乙烯晶格在水中作了计算，得到的A值是0.90×10^{-12}尔格，与估计值相符．Albers和Overbeek[100]根据粘度数据，假定A值为10^{-14}尔格．另方面，Gillespie和Wiley[101]从另一理论途径得到的数值是3.9×10^{-12}尔格，而他们所用的乳状液和Albers与Overbeek的是一样的．

M. J. Vold[102]讨论了吸附层结构对van der Waals相互作用之影响．他指出，与未溶剂化的质点比较，溶剂化质点间的相互吸引将减弱5—50倍．这对用非离子型表面活性剂稳定的乳状液有重要意义．

§ 4.21．乳状液中的双电层 以上是关于双电层的一般讨论．读者可能已经注意到，在讨论中我们常用“质点”而不用液珠．这是有意如此的，因为多数的理论研究皆是讨论固-液界面之双电层的．现在应考虑液-液界面之存在要求我们对于理论作何修改．

根据Verwey[103]，主要的不同是在液-液体系中界面的两边皆有成立双电层的可能．至于在界面上电势分配的形式就要看体系中有什么离子，表面活性的或是无活性的．

根据van den Tempel[104]，此种情形可用图4-12表示之．若无任何表面活性离子，则情形如图4-12(A)所示．如图所示，界面两边的电势皆相当可观．在O/W乳状液中，双电层电势的最小部

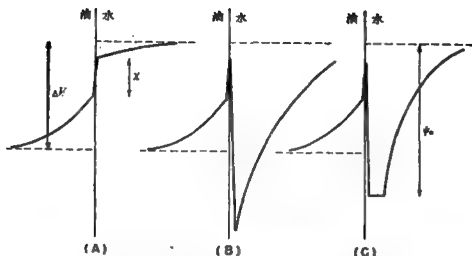


图 4-12 在乳状液中油-水界面之双电层[103]
(A) 无表面活性剂; (B) 有表面活性剂; (C) 除表面活性剂外水相中尚有相当多的电解质。

分是在外相,即水相(无乳化剂时)[103]. 这对于稳定性是非常不利的。如所周知,此种体系有很强的聚结倾向。

加入表面活性物质，它们即聚于界面．这就使电势图像大大改观．只要体相中的离子浓度没有受到吸附过程的影响，则两相内部之间的电势差不变[105]．因吸附表面活性离子电势差即改变，这就导致界面那一边的离子重新排列．此种情形如图 4-12(B)所示．自图立即看出,电荷的主要部分皆聚于水相中，因而 zeta-电势大到可以使 O/W 型的乳状液稳定．Verwey[103] 曾估计达到保护目的所需之 zeta-电势约为±100 毫伏.

若除了表面活性剂之外,再于水相中加入大量的电解质,则电势图像之改变如图 4-12(C)所示．正如自式(4.4)所预期的,加入电解质后扩散双电层之有效厚度减少．同时反离子挤入表面上活性离子的行列,产生了薄薄的一个等电势层.

van den Tempel[104]指出，在工业中重要乳状液的油相皆是极不良的导体,其稳定性靠离子性的皂类．在此种体系中,界面在水相方面的电势降只靠所吸附表面活性离子的多少和水相中电解

质的浓度。这是整个界面必须是电中性的结果[103]. 此原则意味着吸附在界面上的表面活性离子的电荷为界面两边的扩散双电层中之电荷所中和. 每一个双电层的贡献皆与

$$(n_i\epsilon_i)^{\frac{1}{2}}\sinh(e\psi_i/2\,kT)$$

成比例，其中之 n_i, ϵ_i 和 ψ_i 是在 i 相中的离子浓度，介电常数和电势降。van den Tempel 指出，水相中的 $(n_i\epsilon_i)^{\frac{1}{2}}$ 至少比油相中的大 10^3倍，而 sinh 项则是同数量级的。因此在处理乳状液中的双电层理论时，可以将油相中双电层的电容略去，虽然油相中的实在电势降并不太小。

Verwey[103]用另一个方式来表示这个结果. 他认为表面活性离子之存在使界面的性质更象固-液界面而不很像液-液界面. 的确，乳状液的稳定性与界面的“固体性”有关.

§ 4.22. 表面电荷的理论计算 现在我们可以设想一个用皂分子稳定的 O/W 乳状液模型以计算表面电荷[104]. 在此模型中皂的离子头伸入水相，而一部分反离子就挤在它们中间. 这个混合层紧紧地挨着界面层，并且只有几埃厚. 对于距界面很远的水相，此混合层的电势是 ψ_0[图 4-12(C)]. van den Tempel 将此层叫作 Stern 层，虽然他本人也指出此种命名是不够严格的.

另外一个假设是水相中的皂浓度总低于 c.m.c.. 在这种基础上 van den Tempel 计算油珠上的表面电荷. 他的出发点是：自实验观点，我们所能测定的唯一数量是界面自由能，即界面张力.

自 Gibbs 定理(式 2.27)，知

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \tag{4.11}$$

其中 i 组分的表面过剩 Γ_i 可用下式表示之：

$$\Gamma_i = \left(\frac{\partial n_i}{\partial \omega}\right) = \frac{1}{\omega}\left(n_i - m_i\frac{18}{1000}n_{H_2O}\right) \tag{4.12}$$

二式中之 μ_i 是 i 组分的化学势，n_i 是体系中 i 的克分子数，m_i 是其在均匀溶液中的重量克分子浓度，ω 是界面的面积. 引用式(4.12)时，假设各组分的溶度及油在水中的溶度皆可以不计；此外

还假设油和水的表面过剩皆等于零. 设体系中之盐(BA)及皂(DS)皆完全电离,应用 Gibbs 公式的结果得

$$d\gamma = -\Gamma_{B^+}d\mu_{B^+} - \Gamma_{A^-}d\mu_{A^-} - \Gamma_{D^+}d\mu_{D^+} - \Gamma_{S^-}d\mu_{S^-} - \Gamma_{H^+}d\mu_{H^+} - \Gamma_{OH^-}d\mu_{OH^-} \tag{4.13}$$

因为它们彼此之间有关系,故独立变数的数目远少于式(4.13)所示的. 但是若再作些合理的假设,上式可以大大简化. 假设除了 S^- 之外,其他离子皆不为界面所吸附. Γ_{H^+} 项可以略去,因为实验证明界面张力不随 pH 改变[106]. 在带负电的界面上,OH^- 的负表面过剩也可以略去,因为和其他负离子比起来,OH^- 在溶液中的浓度极小. 再加上电中性的条件,即得

$$\left.\begin{aligned} -\Gamma_{A^-} + \Gamma_{B^+} + \Gamma_{D^+} &= \Gamma_{S^-} \\ \Gamma_{H^+} = \Gamma_{OH^-} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{4.14}$$

又因为

$$\left.\begin{aligned} d\mu_{AB} &= d\mu_{A^-} + d\mu_{B^+} \\ d\mu_{DS} &= d\mu_{D^+} + d\mu_{S^-} \end{aligned}\right\} \tag{4.15}$$

式(4.13)可写成

$$-d\gamma = \Gamma_{S^-}d\mu_{DS} + \Gamma_{A^-}d\mu_{BA} + (\Gamma_{A^-} - \Gamma_{B^+})(d\mu_{D^+} - d\mu_{B^+}) \tag{4.16}$$

van den Tempel 测定了不同浓度的表面活性剂水溶液与油间的界面张力,然后用式(4.16)处理所得的数据. 在他的实验中,含盐溶液中的盐浓度总是比表面活性剂的浓度大. 他固定了盐的浓度而改变表面活性剂的浓度.

在没有加盐的体系中,式(4.16)可简化成

$$-d\gamma = \Gamma_{S^-}d\mu_{DS} = 2\,\Gamma_{S^-}d\mu_{S^-} = 2\,\Gamma_{S^-}RT\,d\ln c_{S^-}f_{S^-} \tag{4.17}$$

c_{S^-} 代表 S^- 的浓度,f_{S^-} 是其活度系数.

因有大量的盐存在,我们可以辨别正离子 B^+ 与 D^+ 相同(如皆是 Na^+)或不同时的实验结果. 显然,B^+ 与 D^+ 若相同,则式(4.16)中右方的末一项等于零. 此外,只要盐量大大过剩,改变表面活性剂的浓度并不影响 Na^+ 的化学势. 在此种条件下,

$$-d\gamma = \Gamma_{S^-}d\mu_{S^-} = \Gamma_{S^-}RT\,d\ln c_{S^-}f_{S^-} \tag{4.18}$$

正离子若不相同，则改变表面活性剂时的结果是

$$d\mu_{AB}=0,d\mu_{B^+}=0,d\mu_{D^+}=d\mu_{S^-}$$

故

$$-d\gamma=\Gamma_{S^-}d\mu_{S^-}+\Gamma_{D^+}d\mu_{D^+} \tag{4.19}$$

此式还可以再简化。B^+之大量过剩可保证 Γ_{B^+} 和 Γ_{S^-}是同数量级的，而 Γ_{D^+} 则远小于 Γ_{S^-}。因此略去 (4.19) 中右方第二项所生的误差并不大。这样(4.19)就和(4.18)一样了。此处应注意，倘若正离子B是高价的，则所需要的过剩盐量就大为降低。

已经指出，van den Tempel 假定表面活性剂的浓度小于c.m.c.。因此，Debye-Hückel[107] 的强电解质理论可以引用。自此理论，我们可以很容易地计算活度系数 f_{S^-}：

$$\ln f_{S^-}=-1.1\sqrt{c_{S^-}} \tag{4.20}$$

将其代入(4.17)，即得

$$-d\gamma=2\Gamma_{S^-}RT(1-0.55\sqrt{c_{S^-}})d\ln c_{S^-} \tag{4.21}$$

在上面指定的条件下，表面活性剂的浓度改变时，式 (4.18) 及 (4.19)中的活度系数变更很少，故(4.18)可简化成

$$-d\gamma=\Gamma_{S^-}RTd\ln c_{S^-}. \tag{4.22}$$

这样我们就可以自界面张力与表面活性剂浓度的实验关系用(4.21)或(4.22)以计算 Γ_{S^-}。倘若在O/W乳状液中表面电荷就是单位面积上所吸附的表面活性离子，则此数量可以很容易地自下面关系算出来：

$$\sigma=ez\Gamma_{S^-} \tag{4.23}$$

其中之 e 是元电荷，z 是离子的价数，Γ_{S^-}是自(4.21)或(4.22)所得的结果。

在实际中，若电解质不是过剩的，则 Γ_{S^-}不恰等于 σ/ez，因为在双电层的扩散部分表面活性剂的负离子少了一些。但是这只是 Γ_{S^-}的一小部分。

§ 4.23. 水相的电势函数 在其卓有成效的论文中 van den Tempel[104]还根据他的模型计算O/W乳状液的水相电势。

在此模型中，一部分正离子在Stern层中，挤在皂的离子"头"

中间，其余的则在 Gouy 扩散层中。在 Stern 层中的反离子部分可用 Langmuir-Stern[76]公式表示之：

$$\sigma_1/ez = N_1\{(1+0.6\times10^{24}/18\,n)\exp(ez\psi_0/kT)\}^{-1} \quad (4.24)$$

其中的 N_1 是 1 厘米^{2}Stern 层上空位置的总数目，n 是 1 厘米^{3}均匀溶液中价数为 z 的反离子的数目，ψ_0 是 Stern 层对水相的电势. 在 Stern 的理论中，$0.6\times10^{24}/18$ 代表在 1 厘米^3 均匀溶液中反离子可以占领的位置。若 Stern 层的厚度是 3 埃，则 N_1 值可估计为 10^{15}。

在扩散层的电荷 σ_2 是

$$\sigma_2 = \{(\epsilon kT/\pi)\sum nz^2\}^{\frac{1}{2}}\sinh(ez\psi_0/2\,kT), \quad (4.25)$$

其中 ψ_0 是 Stern 层与 Gouy 层交界处的电势。

对于整个双电层，电中性条件必须满足，故

$$\sigma_1+\sigma_2=\sigma \quad (4.26)$$

从这三个方程式，可自 n, σ 以求 ψ_0，即自表面活性剂及盐的浓度，和所测定的界面张力以得 ψ_0。图 4-13 表示在一个 0.100 M的 1-1 电解质水溶液中，Stern 层电势与皂的吸附量 σ/e 的关系，同时也指示反离子在 Stern 层与 Gouy 层中之分配。

§ 4.24. ψ_0 之测定 根据上面的理论，van den Tempel[104]进一步测定 Stern 层的电势。他用等体积的氯苯和石蜡油为油相而测定其界面张力。此混合物的密度是 0.988(20°C)。水相是含 NaCl 或 $MgCl_2$ 的 Aerosol MA*溶液，或含 NaCl 的十二酸钠的溶液(此物不能与二价金属盐合用，因二价皂沉淀)。他也用了 Aerosol OT*的溶液，但与一价的电解质合用时，此物的溶度太低。

他自界面张力的数据用式(4.21)或(4.22)以计算 Γ，其结果见图 4-14。一般地说，于表面活性剂溶液中加盐，能增加前者在界面上的吸附。这可能是因为在较浓的盐溶液中，离子"头"的静电排斥降低。在另一方面，若是盐和皂的浓度皆相当高(但仍低于 c.m.c.)，则再加盐似乎降低吸附量。

* Aerosol MA 是二己基磺基琥珀酸钠，Aerosol OT 是二辛基磺基琥珀酸钠——译者注。

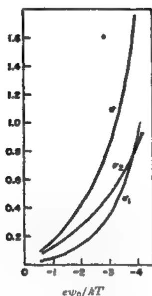


图 4-13 在 0.100 M 的 1-1 电解质水溶液中 Stern 层电势与吸附的皂量 σ/e 的关系
反离子在 Stern 层及 Gouy 层之分配在图中以 σ_1 及 σ_2 表示之[104]。

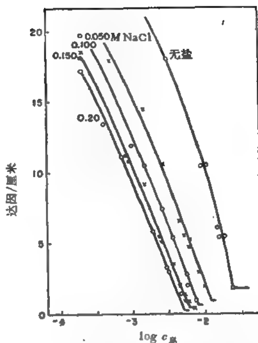


图 4-14 在不同浓度的电解质中表面过剩与表面活性剂浓度的关系[104]

界面张力的数据指示，它们随着 log $c_{皂}$ 直线降低. 这意味着皂的吸附量与其浓度无关. 这可能是因为溶液中的皂离子比界面上的空位多.

图 4-15 指示十二酸基离子的吸附量大于 Aerosol MA 的负离子. 这可能是几何因素的结果，因为 Aerosol MA 中有支链，因而臃肿，而十二酸基则是直链的.

利用图 4-14 及 4-13 的数据可以算得电势与盐浓度的关系，如图 4-15. 此图代表十二酸钠加 NaCl，Aerosol MA 加 NaCl 或 $MgCl_2$ 各体系的 $-e\psi_0/kT$ 与盐浓度的关系. 盐浓度增加，电势几乎直线下降. 但 Aerosol MA 的浓度若在 0.001—0.004 M 之间，或十二酸钠的浓度在 0.0014—0.006 M 之间，电势与表面活性剂

的浓度无关。

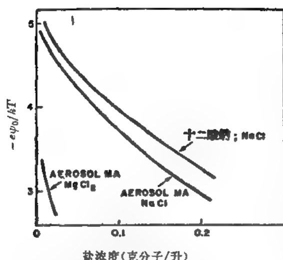


图 4-15 表面电势与盐浓度的关系[104]
十二碳酸钠在 NaCl 中，Aerosol MA 在 NaCl 及 $MgCl_2$ 中。

图 4-15 也表示出二价正离子的效应。欲使电势降低的一般多，所需二价离子的浓度才为一价离子的 1/10。在破乳理论中这是很重要的事实(§5.14)。

§4.25. 计算的电势与 zeta-电势的关系

如上面(§4.18)所述，虽然ψ_0的计算值与ζ(自电泳求得)间的精确关系尚不很了解，但可以预期它们之间有平行关系是合理的。有关 0.4%的油分散于含不同量电解质的 Aerosol MA 溶液中的电泳研究已有报道[104]，结果列在表 4-3 中。其数值和自图 4-15 所预期者大致差不多，不过二价离子溶液中的 zeta-电势比预期的稍低。

表 4-3 分散在 AerosolMA 水溶液中的油珠之 zeta-电势[104]
(乳状液中油相浓度为 0.4%)

皂浓度(克分子/升)	电解质浓度(克分子/升)	ζ(毫伏)
0.00031	—	103
	NaCl 0.050	131
	NaCl 0.100	124
	NaCl 0.150	114
	NaCl 0.200	117
0.00088	—	140
	NaCl 0.100	126
	NaCl 0.150	105
	$MgCl_2$ 0.005	66
	$MgCl_2$ 0.010	[illegible]

§ 4.26. W/O 乳状液中的双电层 前面的讨论是在这样的假设的基础上叙述的，即如果体系中介电常数高者为连续相，则有理由预期此体系具有高的电导率．更确切而言，此种说法的根据是 O/W 乳状液之性质．

许多人倾向于认为 W/O 乳状液不可能因双电层之存在而稳定，甚至否认此种体系中质点带电的可能性．Schulman 和 Cockbain[42]根据 W/O 乳状液中液珠表面起皱这一众知事实*得出结论：W/O 乳状液只能靠刚性界面膜而稳定．

实际上，早在 1920 年 Bhatnagar[17]就提到，有一可测量的电流(虽然很小)流经 W/O 乳状液．1933 年 Fuoss 和 Kraus[107a] 证实在非极性液体中，有少量的(但是一定的)电离发生．Albers 和 Overbeek[98]指出苯中的离子浓度可能约为 $10^{-10}\,N$，因介电常数低，双电层相当厚，Debye 长度 $1/\kappa$(参看§ 4.15)达几个微米．

因此，双电层的电容量很小，只须少量电荷就足以得到相当可观的表面电势．离子浓度低时，液珠的排斥近似地用 Coulomb 定律表示之：

$$V_R = \psi_0^2 \epsilon a^2 / R \quad (4.27)$$

其中 ψ_0 是表面电势，ϵ 是介电常数，a 是液珠半径，R 是液珠间距离．将 Coulomb 相斥与 van der Waals 相吸合在一起(假定 A 为 10^{-12}尔格)，再假设半径 a 为 1 微米，表面电势 ψ_0 为 25 毫伏，则得

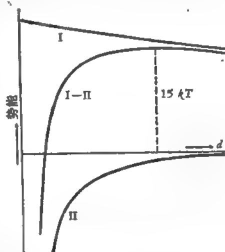


图 4-16 油中半径 $a=1$ 微米的两水珠间相互作用的势能与表面间距离 d 的关系 表面电势 $\psi_0=25$ 毫伏，油的介电常数 $\epsilon=2.3$
I 代表 Coulomb 相斥，II 代表 van der Waals 相吸[98]．

* 也许值得指出，每每 W/O 乳状液之液珠表现出此种起皱的样子，但并非总是如此，不过人们可从文献叙述得出这样的结论．

到图4-16所示的势能曲线，它有一大小为 15 kT 的能垒。

照理这样的势垒将使体系相当稳定，但 Albers 和 Overbeek 的实验结果却导致全然相反的结论(参看 §5.21)。

固体的稳定作用

在前几节中我们所注意的主要是表面活性物的稳定作用。但是我们知道固体粉末也有很显著的稳定作用。这就是以下几节所要讨论的。

§4.27. 用固体稳定的乳状液的实验观察 最初对于用固体为乳化剂作广泛研究的是 Pickering[18,108]。他发现欲将石油分散于水中，湿的铁、铜、镍、锌、铝等的碱性硫酸盐是很有效的分散剂。他还发现有些东西，如碳酸钙、砷酸铅、粘土等等，即使是干的，也有乳化作用。但是这些乳状液皆不很稳定。Pickering 将它们叫作准乳状液。

Pickering 所研究的皆是 O/W 型的乳状液。Briggs[109] 发现氢氧化铁、硫化砷、二氧化硅等能使煤油或苯成 O/W 型乳状液，但炭黑、松香、羊毛脂则能使这些体系成W/O 型乳状液。Weston[110] 发现此二类型皆可用胶态粘土制备之。Cheesman 和 King[111] 证明，若改变摇荡的技术，可用同一固体得任一类型的乳状液。

意外地，象 NaCl 那样的东西也能将 $CHCl_3$ 分散于用 NaCl 饱和的次甲基蓝水溶液之中[112]。

Mukerjee 和 Srivastava[113]对于金属氢氧化物或含水氧化物的乳化性能作了大量的研究。他们用过的金属有：Al, Zn, Mg, Cu(Ⅱ), Be, Cd, Hg, Sn, Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Th, Ti, La；氢氧化物或含水氧化物是用很多不同方法制备的。

在研究煤油的 O/W 乳状液时，King 和 Mukerjee[114]用他们自己的方法作颗粒分析。图 4-17 是他们对于 6 种乳状液的结果(图中之数字是编号)。3 号的乳化剂是极细、老化过的 Al_2O_3，13 号的是高度分散的胶状 $Mg(OH)_2$。14 号的也是 $Mg(OH)_2$，但是

高度分散的悬浮体（在 5°C 将稀 NH_4OH 加人 $MgCl_2$ 以制备者），22 号的是粒状 $Cd(OH)_2$，26 号的是胶状水合 Fe_2O_3，29 号的是胶状 $Ni(OH)_2$。

他们的一般结论是：湿的沉淀通常比干的乳化作用好，沉淀的物理状态是极重要的因素．一般地说，胶状或高度分散的沉淀比粒状的效率高．用不同温度，不同浓度及不同方法所制备的同一氢氧化物沉淀所成乳状液的稳定性不同．

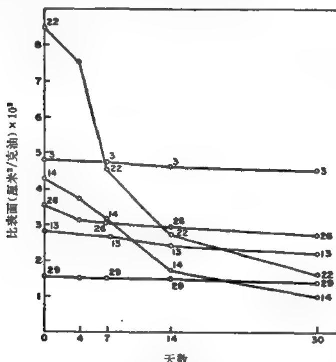


图 4-17　用水合氧化物稳定的煤油/水 乳状液之颗粒大小与时间的关系[114]

有些东西，如氢氧化铝，因老化而改善，其乳状液的稳定性与时俱增．这可自其颗粒分析结果得到反映．金属离子的价数也有影响．若氢氧化物中金属是三价或更高价的，乳状液就非常稳定，六个月之后油相仍不分出．

§ 4.28．用粉末稳定的乳状液之类型　如上所述，乳状液的类型与所用的固体可能有关系． Pickering[108] 认为形成 O/W 型

乳状液的基本条件是固体更易为水所润湿. Schlaepfer[115] 用煤烟(易为油所湿)制得极浓的 W/O 型乳状液.

关于润湿的理论规律自然是 Young 的公式 (2.15). 在此处必须提起 Reinders[116] 的工作. 他用粉末在两个不相混溶的液相(如油与水)间之分配以研究固-液界面. 在此种体系中,固体之分配决定于三个界面张力间的关系. 以 γ_{SW} 代表固-水界面的张力,以 γ_{SO} 代表固-油界面的张力, 以 γ_{WO} 代表水-油界面的张力, Reinders 指出有三种可以实现的情况:

1. 若 $\gamma_{SO}>\gamma_{WO}+\gamma_{SW}$,固体存于水中;

2. 若 $\gamma_{SW}>\gamma_{WO}+\gamma_{SO}$,固体存于油中;

3. 若 $\gamma_{WO}>\gamma_{SW}+\gamma_{SO}$, 或三个张力中没有一个张力大于其他二者之和,则固体存于水-油界面.

显然, 若固体完全在水相中或在油相中, 它就不能起乳化作用. 若固体聚于液-液界面,我们就可以引用式(2.15):

$$\gamma_{SO}-\gamma_{SW}=\gamma_{WO}\cos\theta$$

若 $\gamma_{SW}<\gamma_{SO}$,则 $\cos\theta$ 是正的, $\theta<90°$; 结果是固体的大部分在水相中. 同样的,若 $\gamma_{SO}<S_{SW}$, 则 $\cos\theta$ 是负的,$\theta>90°$; 结果是固

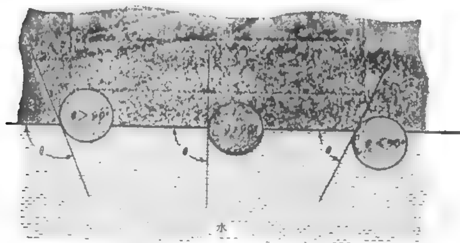


图 4-18 固体质点在油水界面分布之三种形式
在右方质点为水所润湿多些, 故基本上在水相中, 在左方则正相反。当中形式表示质点为油和水润湿得一样多[116]。

体大部分在油相中．显然还有一种不常遇见的情况存在，即固体为二液体所湿的一般多．此三种情形可用图 4-18 表示之．

用图 4-19(引自 Thomas[117])很容易说明上述效应之重要性．自图即可看出，固体主要是在分散介质中，并只稍微为内相所湿．这个事实使界面面积降至最低值．显然的，若一切相等，一个界面面积小的乳状液一定比一个面积大的要稳定．因此可以说 Pickering[106]和 Schlaepfer[115]的结论有理论根据．

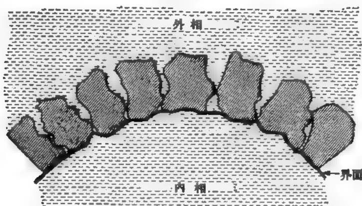


图 4-19 乳状液为细粉所稳定[117]
固体主要在外相中，这就使界面面积降至最小．

近来 Schulman 和 Leja[118]报告了很详细的研究，也说明这一点．他们的乳状液是用 $BaSO_4$ 稳定的．但是固体的表面，因为在控制的条件下吸附了不同的两亲物质，故其性质改变了，即其接触角 θ 不同．他们研究了憎水基团链长及 pH 的影响．图 4-20 表示油-水界面及气-水界面的 θ 与表面活性剂链长的关系，图 4-21 表示 θ 与 pH 的关系．

自图 4-20 的数据，可预料用 pH＝12 的 0.001 M 十二酸钠处理后，$BaSO_4$ 粉应生 O/W 型乳状液，而用十二烷基硫酸钠处理者，则生 W/O 型的．实验证实此预言．因 θ 接近 90°，故乳状液很稳定．相反，用高级烷基硫酸盐或脂肪酸皂类处理后，θ 之值高，因此固体有完全被油所湿的倾向．用此类固体可得 W/O 乳状液，但是它们有不稳定的趋势．

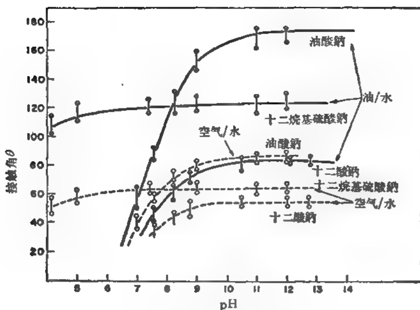


图 4-20　吸附了一层两亲化合物的 $BaSO_4$ 在油-水及空气-水界面的接触角与化合物链长的关系[118]

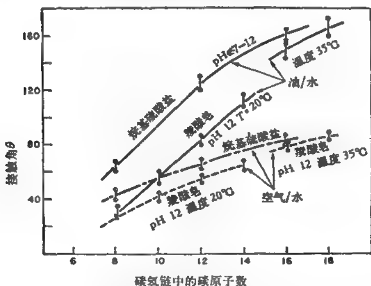


图 4-21　吸附了一层两亲化合物的 $BaSO_4$ 在油-水及空气-水界面的接触角与 pH 的关系[118]

对于 pH 的影响自图 4-21 可得类似的结论。

因为他们推测表面活性物在 $BaSO_4$ 表面上的吸附是通过负离

子而实现的，Schulman 和 Leja 认为优先润湿为遮盖密度与碳链长短所决定。改变表面活性物的浓度和加长链脂肪醇于油相的结果皆与此假设符合。图 4-22 表示可能存在的情形。

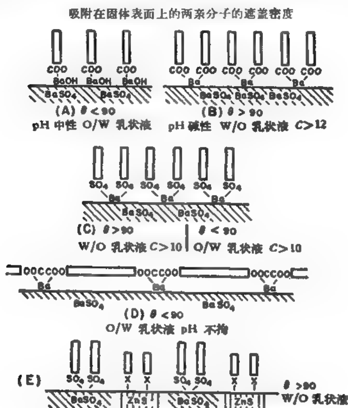


图 4-22 两亲物吸附在晶面上的情况示意图[118]
（C是指碳氢链的碳原子数——译者注。）

§ 4.29. 用粉末稳定的乳状液之稳定性 上述 Schulman 和 Leja[118]的结果证明，固体在界面的接触角若接近 90°，则乳状液最稳定。至于成何类型就要看此角是大于还是小于 90°了。显然，聚于界面的粉末代表非常坚固及稳定的界面膜，而此膜可使所生之乳状液稳定。Verwey[103]曾指出，若液珠的界面性质趋近固体，则用表面活性物制得的乳状液变得更为稳定。

在许多实例中，粉末聚于界面也可能产生相当高的 zeta-电势。这对于稳定也是有利的。

参 考 文 献

1. Becher, P.,"Principles of Emulsion Technology," p. 2, New York, Reinhold Publishing Corp., 1955.
2. Schwartz, A. M. and Perry, J. W., "Surface Active Agents," p. 345, New York, Interscience Publishers, Inc., 1949.
3. Bancroft, W. D., "Applied Colloid Chemistry," 2nd Ed., p. 359, New York, McGraw-Hill Book Co., 1926.
4. Clowes, G. H. A., *J. Phys. Chem.* **20**, 407 (1916).
5. Holmes, H. H. in Bogue, R. H. (ed.), "Colloidal Behavior," 1, p. 227, New York, McGraw-Hill Book Co., 1924.
6. Quincke, G., *Pogg. Ann.* **139**, 1 (1870); *Wied. Ann.* **35**, 571 (1888).
7. Donnan, F. G. and Potts, H. E., *Kolloid-Z.* **7**, 208 (1910).
8. Becher, P., *op. cit.*, pp. 9–10, 32–33.
9. Bancroft, W. D., *J. Phys. Chem.* **17**, 501 (1913); **19**, 275 (1915).
10. Lewis, W. C. McC., *Kolloid-Z.* **4**, 211 (1909).
11. Bancroft, W. D. and Tucker, C. W., *J. Phys. Chem.* **31**, 1680 (1927).
12. Harkins, W. D., "The Physical Chemistry of Surface Films," pp. 83–91, New York, Reinhold Publishing Corp., 1952.
13. Fischer, E. K. and Harkins, W. D., *J. Phys. Chem.* **36**, 98 (1932).
14. Harkins, W. D., Davies, E. C. H., and Clark, G. L., *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 541 (1917).
15. Wellman, V. E. and Tartar, H. V., *J. Phys. Chem.* **34**, 370 (1930).
16. Ostwald, Wo., *Kolloid-Z.* **6**, 103 (1910); **7**, 64 (1910).
17. Bhatnagar, S. S., *J. Chem. Soc. (London)* **117**, 542 (1920).
18. Pickering, S. U., *J. Chem. Soc. (London)* **91**, 2002 (1907).
19. McBain, J. W., "Colloid Science," p. 36 (ref. 26), Boston, D. C. Heath & Co., 1950.
20. Sherman, P., *Research (London)* **8**, 396 (1955).
21. Kremann, R., Griengl, F., and Scheiner*, H., *Kolloid-Z.* **62**, 61 (1933).
22. Manegold, E., "Emulsionen," p. 23, Heidelberg, Strassenbau, Chemie und Technik, 1952.
23. Hildebrand, J. H., *J. Phys. Chem.* **45**, 1303 (1941).
24. Roberts, C. H. M., *J. Phys. Chem.* **36**, 3087 (1932).
25. King, A., *Trans. Faraday Soc.* **37**, 168 (1941).
26. Cheesman, D. F. and King, A., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 1241 (1940).
27. Neogy, R. K. and Ghosh, B. N., *J. Indian Chem. Soc.* **30**, 113 (1953).
28. Coutinho, H., *Seifensieder Ztg.* **68**, 349, 362, 371, 382, 392, 401 (1941).
29. Lachampt, F. and Dervichian, D., *Bull. soc. chim.* **1946**, 491.
30. Schulman, J. H. and Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc. (London)* **112B**, 29, 46 (1937).
31. Schulman, J. H. and Stenhagen, E., *Proc. Roy. Soc. (London)* **126B**, 356 (1938).
32. Schulman, J. H. and Friend, J. A., *Kolloid-Z.* **115**, 67 (1949).
33. Pilpel, N., *Trans. Faraday Soc.* **56**, 893 (1960).
34. Sumner, C. G., *J. Appl. Chem.* **7**, 504 (1957).
35. Marques Delgado, R., *Anales real. soc. espan. fis. quim.* **55A**, 282 (1959).
36. Martinez Moreno, J. M., Catalina, F., and Gomez Herrera, C., *Fette, Seife, Anstrichmittel* **63**, 915 (1961).
37. Schulman, J. H. and Cockbain, E. G., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 651 (1940).
38. Alexander, A. E. and Schulman, J. H., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 960 (1940).
39. Alexander, A. E., *Trans. Faraday Soc.* **37**, 117 (1941).
40. Epstein, M. B., Wilson, A., Jakob, C. W., Conroy, L. E., and Ross, J., *J. Phys. Chem.* **58**, 860 (1954); Becher P. and del Vecchio, A. J., *J. Phys. Chem.* **68**, 3511 (1964).
41. Aickin, R. G., *J. Soc. Dyers Colourists* **60**, 41 (1944).
42. Schulman, J. H. and Cockbain, E. G., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 661 (1940).
43. Dickinson, W. and Iball, J., *Research (London)* **1**, Suppl. 614 (1948).
44. Kremnev, L. Ya., *Kolloid. Zhur.* **10**, 18 (1948); *C.A.* **43**, 4923c.
45. Cockbain, E. G. and McRoberts, T. S., *J. Colloid Sci.* **8**, 440 (1953); Cockbain, E. G., *ibid.* **11**, 575 (1956).

* 应改为Schreiner——译者注。

46. Mahler, E., *Chimie & Industrie* **53**, 12 (1945).
47. Ross, S., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **6**, 184 (1955).
48. Blakey, B. C. and Lawrence, A. S. C., *Disc. Faraday Soc.* **18**, 268 (1954).
49. Sherman, P., *J. Colloid Sci.* **8**, 35 (1953).
50. Criddle, D. W. and Meader, A. L., Jr., *J. Appl. Phys.* **26**, 838 (1955).
51. Becher, P., *Am. Perfumer* **77**, No. 4, 21 (1962).
52. Dodd, C. G., *J. Phys. Chem.* **64**, 544 (1960).
53. Blair, C. M., *Chem. Ind.* **1960**, 538.
54. Harvey, R. R., *J. Petroleum Techn.*, **Feb. 1960**, 87.
55. Mysels, K. J., Cox, M. C., and Skewis, J. D., *J. Phys. Chem.* **65**, 1107 (1961).
56. Kremnev, L. Ya. and Soskin, S. A., *J. Gen. Chem.* (U.S.S.R.) **16**, 2000 (1946); *C.A.* **41**, 6791*i*.
57. Kremnev, L. Ya. and Soskin, S. A., *Kolloid. Zhur.* **9**, 269 (1947); *C.A.* **47**, 943*f*.
58. Kremnov, L. Ya. and Kagan, R. N., *Kolloid. Zhur.* **10**, 436 (1948); *C.A.* **43**, 7775*i*.
59. Kremnev, L. Ya. and Soskin, S. A., *Kollois Zhur.* **11**, 24 (1949); *C.A.* **43**, 6884*b*.
60. Kremnev, L. Ya., *Kolloid. Zhur* **20**, 546 (1958); *C.A.* **53**, 1890*i*.
61. Kremnev, L. Ya. and Kuibina, N. I., *Kolloid. Zhur.* **13**, 38 (1951).
62. Filiurovskii, N. A. and Futran, M. F., *Kolloid. Zhur.* **9**, 392 (1947); *C.A.* **43**, 5256*h*.
63. Bromberg, A. V., *Kolloid. Zhur.* **9**, 23 (1947).
64. Ross, S., Chen, E. S., Becher, P., and Ranauto, H. J., *J. Phys. Chem.* **63**, 1681 (1959); Becher, P., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **11**, 325 (1960).
65. Martynov, V. M., *Kolloid. Zhur* **10**, 33 (1948).
66. Münzel, K., *Pharm. Acta Helv.* **21**, 145 (1946).
67. Alexander, A. E. and Johnson, P., "Colloid Science," I, pp. 43–48, London, Oxford University Press, 1949.
68. Coehn, A., *Ann. Physik* **66**, 217 (1898).
69. Abramson, H. A., "Electrokinetic Phenomena," pp. 56–57, New York, Reinhold, Publishing Corp., 1934.

70. Helmholtz, H., *Wied. Ann.* **7**, 537 (1879).
71. Abramson, H. A., *op. cit.*, pp. 40–41.
72. Gouy, G., *Compt. rend.* **149**, 654 (1909); J. phys. radium **9**, 457 (1910); cf. also Chapman, D., *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
73. Verwey, E. J. W. and Overbeek, J. Th. G., "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids," *passim*, New York, Elsevier Publishing Co., 1948.
74. Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1714 (1959).
75. Loeb, A. L., Overbeek, J. Th. G., and Wiersma, P. H., "The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloid Particle," Cambridge, Mass., The M.I.T. Press, 1961.
76. Stern, O., *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924).
77. Abramson, H. A., *op. cit.*, pp. 42–48.
78. Smoluchowski, M. v., *Z. physik. Chem.* **93**, 129 (1918).
79. Debye, P. and Hückel, E., *Phys. Z.* **25**, 49 (1924).
80. Henry, D. C., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A133**, 106 (1931).
81. Mooney, M., *J. Phys. Chem.* **35**, 331 (1931).
82. Abramson, H. A., *J. Phys. Chem.* **35**, 299 (1931).
83. Booth, F., *J. Chem. Phys.* **19**, 1331 (1951).
84. Pickard, W. F., *Kolloid-Z.* **179**, 117 (1961).
85. Hunter, R. J., *J. Phys. Chem.* **66**, 1367 (1962).
86. Anderson, P. J., *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1421 (1959).
87. Chattoraj, D. K. and Bull, H. B., *J. Phys. C[illegible]* **63**, 1809 (1959).
88. Haydon, D. A., *Proc. Intern. Congr. Surfa[illegible]ity, 3rd*, Cologne, 1960, **2**, 341–343.
89. Lyklema, J. and Overbeek, J. Th. G., *J. Co[illegible] Sci.* **16**, 501 (1961).
90. Roberts, A. L., *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1705 (1936); **33**, 643 (1937).
91. Dickinson, W., *Trans. Faraday Soc.* **37**, 140 (1941).
92. Growney, G., *Trans. Faraday Soc.* **37**, 148 (1941).
93. Powney, J. and Wood, L. J., *Trans. Faraday Soc.* **37**, 152 (1941).
94. Powell, B. D. and Alexander, A. E., *Can. J. Chem.* **30**, 1044 (1952).
95. Von Stackelberg, M. and Heindze, H., *Forschungsber. Wirtschafts- u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen*, No. **166**, pp. 1–21 (1955).
96. Von Stackelberg, M. and Hübschke, H., *Forschungsber. Wirtschafts- u. Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen*, No. **166**, pp. 23–46 (1955).
97. Hayek, M., *J. Phys. and Colloid Chem.* **55**, 1527 (1951).
98. Albers, W. and Overbeek, J. Th. G., *J. Colloid Sci.*, **14**, 501 (1959).

99. Schenkel, J. H. and Kitchener, J. A., *Trans. Faraday Soc.* **56**, 161 (1960).
100. Albers, W. and Overbeek, J. Th. G., *J. Colloid Sci.* **15**, 489 (1960).
101. Gillespie, T. and Wiley, R. M., *J. Phys. Chem.* **66**, 1077 (1962).
102. Vold, M. J., *J. Colloid Sci.* **16**, 1 (1961).
103. Verwey, E. J. W., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 192 (1940).
104. Van den Tempel, M., *Rec. trav. chim.* **72**, 419 (1953); "Stability of Oil-in-water Emulsions," Ch. II, Communication No. 225, Rubber-Stichting, Delft, 1953.
105. Dean, R. B., Gatty, O., and Rideal, E. K., *Trans Faraday Soc.* **36**, 161 (1940).
106. Van den Tempel, M., *Rec. trav. chim* **72**, 423 (1953).
107. McBain, J. W. and Bolduan, O. E. A., *J. Phys. Chem.* **47**, 94 (1943).
107a. Fuoss, R. M. and Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3614 (1933).
108. Pickering, S. U., *J. Soc. Chem. Ind.* **29**, 129 (1910).
109. Briggs, T. R., Ind. Eng. Chem. **13**, 1008 (1921).
110. Weston, —, *Chem. Age (London)* **4**, 604, 638 (1921).
111. Cheesman, D. F. and King, A., *Trans Faraday Soc* **34**, 594 (1938).
112. Liesegang, R. E., *Kolloid-Z.* **45**, 370 (1928).
113. Mukerjee, L. N. and Srivastava, S. N., *Kolloid-Z.* **147**, 146 (1956).
114. King, A. and Mukerjee, L. N., *J. Soc. Chem. Ind.* **57**, 431 (1938).
115. Schlaepfer, A. U. M., *J. Chem. Soc (London)* **113**, 522 (1918).
116. Von Reinders, W., *Kolloid-Z.* **13**, 235 (1913).
117. Thomas, A. W., *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **22**, 171 (1927).
118. Schulman, J. H. and Leja, J., *Trans. Faraday Soc.* **50**, 598 (1954).

第五章　乳状液理论：分层、变型、破乳

上一章所讨论的皆是使乳状液稳定的因子，现在应该讨论使其不稳定的各种条件了。

有人说过，乳状液破坏了之后才是稳定的．自热力学观点，这是正确的；但是对于使用乳状液的人来说，这种知识并无多大用处．事实是即使是最稳定的乳状液其中也含着毁灭自身的种子．在某些情况下，稳定不是我们所希望的，而使乳状液破坏的种种因子倒是极有用的知识（参看第九章）。

在此章中我们讨论与乳状液破坏俱来的各种现象，在现阶段发展情况允许下，我们也介绍此过程的理论。

乳状液的不稳定性可有三种表示的方式：分层 (creaming)，变型 (inversion) 和破乳 (deemulsification)．每个过程皆代表一个不同的情况．在特殊情形下它们可能是相关的．例如乳状液完全破坏之前可先分层；或分层与变型同时发生．但是它们的机理有足够的异点使我们有理由将此三种不稳定形式分别来讨论。

分　　层

这种现象的名称是从最常遇见的实例来的，即未经过均化的牛奶会分为两层．在此处以及在一切真正分层实例中，乳状液并未真正破坏，而是分为两个乳状液；在一层中分散相比原来的多，在另一层中则相反．这个更浓的乳状液叫作奶油(cream)．牛奶分层时奶油是上层．此层中的乳脂（分散相）远比下层的多，约为35%比 8%。

最常见的情况，如牛奶之分层，是乳油升至上面．但是这并非

唯一的情况，更浓的相也可能沉到下面。在实际中有时遇到此种情况．这种现象叫作下向分层．

应该指出，虽在很多情况下不希望分层，但分层完全不代表破乳．另一方面，由于液珠越大越易分层，因此它很可能最终导致破乳．

§ 5.1. 沉降 在许多乳状液中分层或多或少总会发生．改变制备的技术或配方可将分层速度降低到无足轻重的地步．考虑沉降现象可使我们了解此种情况．

根据 Stokes[1]，一个小圆珠在粘性液体中的沉降速度 u 可用下式表示之：

$$u=\frac{2gr^2(d_1-d_2)}{9\eta} \tag{5.1}$$

g 是重力常数，r 是小珠的半径，η 是液体的粘度，d_1 和 d_2 是小珠和液体的密度．显然，珠速的符号，也就是它的移动方向，决定于二密度的相对值．在 O/W 乳状液中，油的密度 d_1 一般皆小于水的，故油珠上升(分层)．

严格说来，Stokes 公式只适用于悬浮珠是刚性的情况，即内相粘度无限大时．Rybczynski[2]和 Hadamard[3]从理论计算得出下列关系：

$$u=\frac{2gr^2(d_1-d_2)}{3\eta^2}\cdot\frac{\eta_1+\eta_2}{3\eta_1+2\eta_2} \tag{5.2}$$

η_1 为分散相的粘度．

此式预示此种体系的沉降速度将大于式(5.1)计算的结果．例如，当两相粘度相等时，按(5.2)式预计的速度比按(5.1)式的高20%．在连续相粘度比分散相大很多的极限情况下，Rybczynski-Hadamard 公式预示的结果比 Stokes 公式约高 50%．

幸而此式与实验事实并不符合[4]．Boussinesq[5] 曾试图用存在界面粘度的假设来解释此种偏差，但已证明这不可能用实验来证实．事实上，在纯液相间的界面上(即无表面活性剂时)难以有显著的界面粘度．

另一方面，当有表面活性剂存在时则很可能产生表面粘度(见§3.11)。考虑到这种情况，Фрумкин 与 Левич[6] 在 Rybczynski-Hadamard 公式中引入一包括 Gibbs 表面过剩的修正项(式2.28)。

但是，由于界面吸附膜的存在，界面粘度可能很高，以致液珠实际上如同固体质点一般(§3.9)。这么一来，式(5.1)就可望适用了。遗憾的是，已有的分层速度数据不够精确，难以确定(5.1)式的这些细节有无考虑的必要。

自式(5.1)可得下面的结论：油珠的半径越小，分散相与分散介质密度相差越少，连续相的粘度越大，乳状液就越稳定(对分层而言)。但是应当指出，小珠的半径越小就意味着界面面积越大，而这个结果本身就是一种不稳定的原因。

读者当能回忆，根据他们的广泛研究，Neogy 和 Ghosh[6] 不承认高粘度对乳状液的稳定性有利(参看§3.10)。此结论与 Knoechel 和 Wurster[7] 的研究一致。在他们的工作中，乳状液的总粘度和连续相的粘度都变化。可以预计，只有后者对分层有影响。

可惜的是，作者们并未指出此因素对分层的影响，而实际上和 Neogy 与 Ghosh 一样，只注意了乳状液的整体稳定性。

另一方面，Foernzler、Martin 和 Banker[8] 的工作提供了连续相的触变结构可有显著的稳定作用的例证。

§5.2. 分层的速度 一般认为式(5.1)描述了乳状液的分层速度。但是 Greenwald[9] 正确地指出，此式所表示者是一个液珠的分层速度。我们所注意的当然是整体的分层速度，即分散相重心的移动速度。这就要求我们考虑液珠半径大小不一样(分布)时 Stokes 定律的形式。

设将乳状液当作一个由 n_i 个半径为 r_i 的液珠所组成的体系。每个液珠的质量是 $\frac{4}{3}\pi r_i^3 d_i$。在一个长管中分散相重心的速度是

$$u=\sum_i \frac{4}{3V}\pi r_i^3 n_i u_i \qquad (5.3)$$

其中之 $V=\sum_i \frac{4}{3}\pi r_i^3 n_i$，是分散相的总体积，$u_i$ 是一个半径为 r_i 的液珠之速度。将式(5.1)之 u_i 代入，即得

$$\bar{u}=\sum_i \frac{8\pi}{27V\eta} g n_i r_i^5 (d_1-d_2) \tag{5.4}$$

自式(5.4)所得的一般结论与(5.1)的一样。显然，若液珠皆一般大，式(5.4)就又成了(5.1)。

此种效应的数量级可用下例说明之。设液珠的密度是 0.8，其半径是 0.1 微米，它在水相中上升的速度约为 5×10^{-7} 厘米/秒；若其半径增至 1 微米，速度即升至 0.2 厘米/小时。

Greenwald[9] 还指出，以上讨论只在长管中，严格说来是在无限长的管中适用。一个更有现实意义的问题是在一个普通大小的瓶子中，经过长时间后这些液珠将成何景象。自实验证据知道在整个瓶长油珠是按照 Boltzmann 定律分配的。这就是说，在高度 h 处，半径为 r_i 之油珠的浓度 n_h 是

$$n_h=n_0 e^{-4\pi r_i^3 (d_1-d_2) g h/3kT} \tag{5.5}$$

式中之 n_0 是在瓶底($h=0$)之浓度，k 是 Boltzmann 常数。这种分配和 Perrin[10] 所用藤黄悬胶的分配是相同的。比较式(5.1)和(5.5)即可看出，阻止乳状液分层的因子也是使其在平衡时分配均匀的因子。

Dombrowsky[11] 曾研究时间对此种分配的影响，不过他所考虑的是两相完全分开的情况。

§ 5.3. 分层的一些实用 虽然在通常情况下分层不是我们所希望的，但是有时它却有用。例如将奶油与牛奶分开时，我们希望能使过程加速。

为达到这个目的，可用高速(如 6000 转/分)离心分离器。在此处 Stokes 定律仍然适用，不过重力常数 g 则为一个与离心器的形状及转速有关之常数所代替：

$$u=\frac{2\omega^2 R r^2 (d_1-d_2)}{9\eta} \tag{5.6}$$

其中之 ω 是离心器的角速度，R 是油珠与转动轴间的距离. 转速若达每分钟几千转，则油珠所受之力可比地心吸力大若干千倍. Clayton[12]曾对几种最常用的牛奶分离器作了简单的讨论. 用离心器加速分层以为研究乳状液稳定性的一种方法将来还要叙及(§10.32—§10.33).

另一个利用分层的实例是处理橡浆(天然的). 橡浆是一种O/W乳状液，其液珠直径在2微米以下，以0.5微米左右的最多，还有许多是几乎看不见的. 这样细的颗粒对于分层是不利的. 然而从另一方面看，橡浆粒的比重是0.9042而外相的是1.024，故此终究要分层，不过很慢而已[13].

将橡胶与浆分离之法是先使其分层. 有些试剂，所谓之分层剂或聚集剂，能加速分层过程. 它们使几百个液珠聚在一起成大团*. 这种现象是Baker[14]所发现的. 虽然这些团不是单独的液珠，而且也不是圆的，但Stokes定律的一般结论对之仍可应用，即可将它们看成很大的单独液珠，在此情形下，分层的速度自然也就显著的增加了.

电解质是极好的分层剂，其效率主要靠正离子的电荷. 这就指示与双电层有关. 关于这些还有其他效应可参看Van Gils和Kraay的论文[15].

在另一方面，在制人造橡胶时，例如GR-S，必须避免分层. Howland和Nisonoff[16]曾研究过在这些体系中影响分层的各种因素. 他们发现大质点之生成对于分层有利. 这个结论与Stokes定律相符. 他们还发现，于适当之时加入足量之皂，或加入皂以形成足够的小颗粒，皆能降低大质点的浓度. 自乳状液理论的观点，这就等于说需要足够的表面活性分子以稳定一个具有大界面面积的乳状液.

Cockbain[17]曾用由聚集引起的分层以研究聚沉现象. 但是这项研究更适宜于在叙述破乳时讨论(§5.13)，故此暂且不提了.

---

* 此种聚成团的现象，即聚沉(coagulation)与形成单独的大滴，即聚结(coalescence)必须加以区别. 关于这点将在下面破乳节中再细谈.

Alsop 和 Percy[18] 曾研究分层速度与乳化剂浓度的关系。他们用椰子甘油单酸酯与椰子钾皂或椰子甘油单酸酯硫酸酯的混合乳化剂以制备矿物油的 O/W 乳状液。图 5-1 代表十八小时后自含单酸酯与皂的体系中分出的油量及水量，图 5-2 是用单酸酯与硫酸酯为稳定剂时的类似结果。在图中左上部是 W/O 型的乳状液。图中各点所代表的体系中之相体积皆相等。注意图 5-2 指示在一个相当小的浓度范围内，稳定乳状液可以存在。

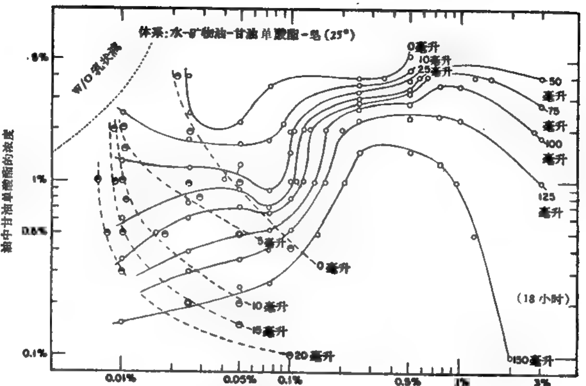
变　型

另一种不稳定性是对乳状液类型说的。一个乳状液可以突然自 O/W(W/O)型变成 W/O(O/W) 型。此种现象谓之变型。讨论乳状液粘度时曾提过此种现象(§3.10)。许多控制乳状液类型的条件是密切相关的(§7.2)。虽已有不少的研究，但在许多方面我们对于变型的了解还是不很清楚。一个最大的困难是想象出此过程到底是怎样发生的物理机理。

§5.4. 变型的简单理论　在乳状液类型的概括叙述中曾介绍过 Ostwald 的几何理论并指出其缺点(§4.4)。倘若此理论是严格正确的，则无论是哪种乳状液，只要内相的相体积大于 74%，即发生变型，前已指出，有些体系的确是如此。但是乳状液的实际几何形状常常和 Ostwald 所想象的不符，变型很可能在其他相体积发生。

前已指出，现时有很多的数据证明分散相的浓度只是一个因素，但不是最重要的。例如 Sherman[19] 曾证明，对于指定的乳状液，变型浓度与乳化剂的浓度有关(参见表 3-10)。这个研究还有一个有意思的结果：虽然在变型之前，乳状液的最高粘度随着乳化剂的浓度增加，但变型点的相体积在乳化剂浓度为 3.5%时，经过最高值。

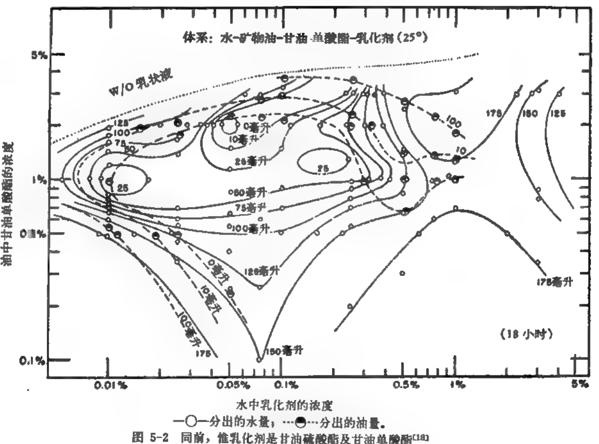
著者[20]的研究曾指出，变型时相浓度的多种变化与乳化剂的类型与浓度皆有关系。图 5-3 是 O/W 型变为 W/O型时油相浓度



—○—分出的水量； ···◐···分出的油量。

图 5-1 分层速度与乳化剂浓度的关系[12]

在用皂及甘油单酸酯稳定的体系中，18 小时后分出之量[18]。



—○—分出的水量；···◐···分出的油量。

图 5-2 同前，惟乳化剂是甘油硫酸酯及甘油单酸酯[18]

与乳化剂浓度的关系．图 5-4 是其逆过程的结果．体系是以商品非离子型乳化剂稳定的矿物油和水的乳状液．由此可以看出，变型浓度变化很大，但与结构关系不大．

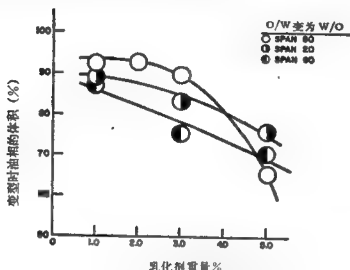


图 5-3 三种乳化剂浓度对变型时油浓度的影响（自O/W 变为W/O）[20]

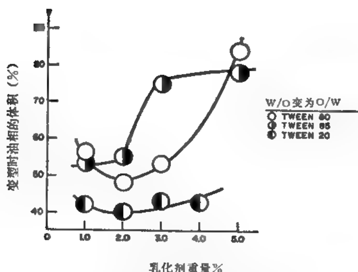


图 5-4 三种乳化剂浓度对变型时油浓度的影响（自W/O变为O/W）[20]

另一方面，Davies[21]发现变型浓度与结构有关．他采用一个特制的乳化器，在动态条件下观察变型作用．此乳化器的结构如图 5-5 所示．通过调节油和水的相对流速改变相浓度．在板的切力作用下形成的乳状液被甩向有机玻璃 (Lucite)* 窗．如果乳状液在有机玻璃窗上形成液珠，它就是O/W 型；若它成薄的乳膜覆于窗上，即为 W/O型．

在这些条件下，变型时的相体积 ϕ_i 与所谓的油-水账 (HLB, §6.26) 呈线性关系．在第六章还要进一步讨论 Davies 有关这方面的工作．

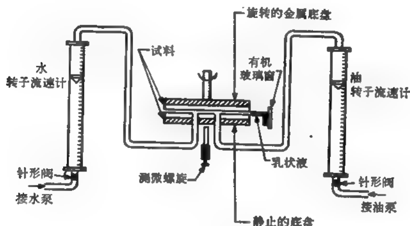


图 5-5　Davies 观察变型的乳化器[21]

Davies 关于乳化剂浓度效应的结果与 Becher[20]的一致；他还注意到变型与乳状液的历史有关，Becher 称之为"变型滞后现象"(§5.6)．

此乳化装置还可用以测定其他因素的影响．例如，把油相自石油醚改为甲苯，则形成 O/W 型乳状液的趋势加强．油相的粘度也有一定的影响，如图 5-6 所示．其他效应将在讨论乳化作用的物理时再考虑 (§7.1)．

---

* Lucite 是一种聚甲基丙烯酸甲酯的商品名称，此处是俗译——译者注。

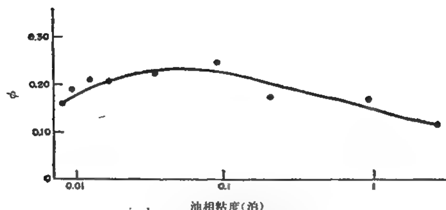


图 5-6 油相粘度对变型浓度的影响[21]

Harkins 的定向楔形理论(§4.3)虽有很大的局限性，但可以解释为何加入二价正离子能使钠皂所稳定的 O/W 乳状液变型。一般的说，若是经过化学反应，一个某一类型的乳化剂变成了相反类型的，变型即可能发生。pH 的改变或细菌的作用等皆能导致此种化学反应。

§5.5. 变型的机理 在上面已经指出，讨论变型理论的一个最大困难是想象出它的物理机理。Clowes[22] 和 Sutheim[23] 皆曾绘图以表示变型过程：分散相的液珠先成蝌蚪形状，这些蝌蚪越来越长，结成网状，不但将分散介质也挤成蝌蚪形状，而且将它们包围起来。结果是原来的外相反成了内相。

著者认为这个机理不够清楚，因其不曾说明为何如此。Schulman 和 Cockbain[24] 提出一个更有现实性的机理。这个过程可用他们的图来表示。一个为胆甾醇和十六烷基硫酸钠的混合膜所稳定的 O/W 乳状液因有负电荷而更加稳定。于此体系中加入高价正离子(如 Ba^{2+}, Ca^{2+}等)，表面电荷即被中和，因而油珠聚集在一起。这一步和使橡浆加速分层的过程一样，所不同者是有一些水相陷于油珠包围之中。界面膜挤在一起时分子可以重新排列，将水相包围以形成不规则的水珠(图 5-7 Ⓑ)。油珠结合成了连续相，变型过程就完成了(图 5-7 Ⓒ)。在他们的研究中 Schulman 和 Cockbain 果然发现在变型时油中有不带电荷而且形状不规则的

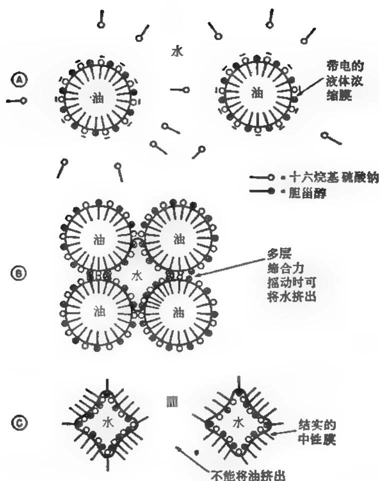
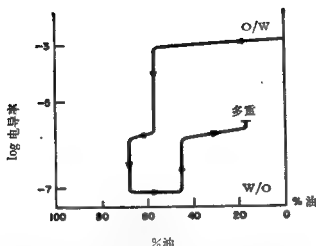


图 5-7 O/W 乳状液变型机构[24]
Ⓐ 乳状液为一个胆甾醇和十六烷基硫酸钠所成的混合膜所稳定。表面的负电荷使体系更加稳定。Ⓑ 表面电荷为高价离子所中和 界面膜的重新排列导致形状不规则的水滴之形成。Ⓒ 油珠聚结成连续相。此时变型过程即完成。

水珠。

应当指出，在分层及变型过程中，聚结皆是重要的最初步骤。在下面的讨论中还可看出在破乳时这个步骤也是重要的。

§ 5.6. 变型的滞后现象 若将变型过程当作可逆现象，则必有滞后效应。Becher[20] 研究了改变相的比率对乳状液类型的影



%油

图 5-8 用电导测定的含有 2% Span 40 的油-水 体 系 的变型滞后现象[20]

响．他用电导指示类型．图 5-8 是用 2%的 Span 40 (失水山梨醇单棕榈酸酯)稳定的油-水体系的测定结果．

将油加入水，首先形成 O/W 型乳状液 (以高电导为证)．当油浓度达 90%时变为 W/O 型．再改变加法，即将水加入油中，这时 W/O 型乳状液一直 维持 到 油相浓度降至 30%．又再加入油，至油相约占 80% 时再次变型．相图中心的滞后区十分明显．

采用复合乳化剂的更为复杂的情形曾有人研究过．此复合乳化剂是总浓度为 1%的 Tween 85(聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯)和丙烯基乙二醇单硬脂酸酯的混合物．图 5-9 是从两边进行变型实验的结果．两者结果基本相同．由此可见，乳状液的变型性质只在某些范围内与其历史有关．

若利用测定粘度来研究变型，预计将有类似的滞后效应．可望乳状液的粘度随变型而发生突变．因为，通常此时乳状液内相从高浓度变为低浓度．图 5-10 说明此性质．

但是，Kremann, Griengl 和 Schreiner[25] 研究橄榄油、水、氢氧化钠和盐酸的水溶液的乳状液时发现，若增加油浓度，先形成低粘度的 O/W 型乳状液．至油量约达 24% 时，粘度陡增，再加油则粘度降低并变成 W/O 型乳状液．

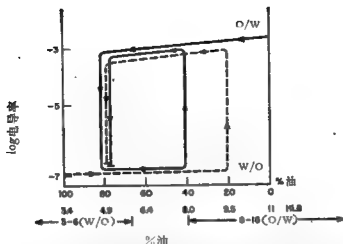


图 5-9 用电导测定的含有1%复合乳化剂(Tween 85/丙烯基乙二醇单硬脂酸酯)的油-水体系的变型滞后现象[20]

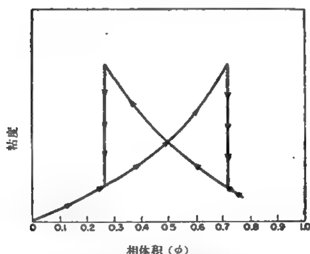


图 5-10 用粘度表示的变型滞后现象

继续加油使原为O/W型的乳状液变型，因而粘度陡变，若加入水相，乳状液不循原来路径恢复原状。

§ 5.7. 温度的影响 变型显然与温度有关，虽然这类的数据并不多。在这一方面，Wellman和Tartar[26]的研究可能是最详尽的。他们发现，增高温度并轻摇之，可使一个用钠皂稳定的水在苯中之乳状液变型。降低温度并静置约30分钟，这些O/W体系会

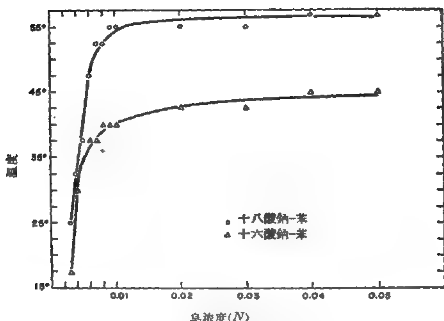


图 5-11 变型与温度的关系[26]

转变回来. 变型的温度与乳化剂的浓度有关. 图 5-11 是他们用十六酸和十八酸钠盐所得的结果.

自图可看出,乳化剂的浓度很低时,变型温度对于浓度是极其敏感的. 浓度高时,曲线趋平,变型温度不再随着乳化剂的浓度改变. 这个温度与该皂的 Krafft 温度很相近. 所谓 Krafft 温度者即皂溶液不再呈浑浊而成清亮体系的温度*. 这就暗示此现象与乳化剂的溶度有关,也可能与胶团的形成有关.

Ребиндер, Гольденберг 和 Аб[27]发现在用油酸皂加油酸所稳定的乳状液中,变型和酸皂比例有关. 关于此点下节还要详细讨论,在此处所要指出的是这个比例也与温度有关. 例如在 0—1°C 之间,这个比例就比在 20°C 时所需要的小,时间则较长.

Isemura 和 Kimura[28] 注意到在用新生的油酸或硬脂酸钠皂(§ 7.1) 所稳定的苯-水体系中,所得乳状液的类型与振荡方式、水

* 更确切的说法见 § 2.20 及其中的译者注——译者注.

相中 NaOH 的原始浓度及温度皆有关系．例如用浓度小于 0.002 N 的 NaOH 和 0.0025—0.01 N 的酸在 10—20℃ 直上直下的摇荡，可得 W/O 型的乳状液，但是 NaOH 的浓度若大于 0.2 N，温度在 28—30℃，则得 O/W 型的．

§ 5.8．一些变型研究的结果 前已指出，关于变型的研究很不少，但是大部分皆是相当老的．关于电解质对于用皂稳定的乳状液之影响，Clowes[22] 及 Bhatnagar[29] 作过经典研究．他们的结果，至少有一部分，可用定向楔型所假设的几何观点来解释．但是实际情况不会如此简单．例如 Bhatnagar 发现离子的价数对于变型所需之电解质浓度有很大的影响．电解质的变型本领可排成下次序： $Al^{+3} > Cr^{+3} > Ni^{+2} > Pb^{+2} > Ba^{+2} > Sr^{+2}$ $(= Ca^{+2} = Fe^{+2} = Mg^{+2})$．这个结果表示变型现象可能与中和双电层上的电荷有关．此种看法与 Schulman 和 Cockbain[24] 的意见相符．

Wellman 和 Tartar[26]也得到类似的结果．但是 King 和 Wrzeszinski[30] 却发现电解质对于用合成的表面活性物质（以别于皂类）所稳定的乳状液之影响不大．

一件与变型有关的重要现象是 Corran[31] 所讨论过的“卵磷脂-胆甾醇矛盾”．这是在制备蛋黄酱时提出的，但对于生物体系可能也有重要的意义．卵磷脂是一种极好的 O/W 型乳化剂，而用胆甾醇则得 W/O 型乳状液．蛋黄酱的稳定剂来自于蛋黄，其中兼含卵磷脂及胆甾醇．Corran 用二者的混合物研究橄榄油-水体系，得到表 5-1 的结果．显然，变型在比例等于 8.0 时发生．

表 5-1 卵磷脂-胆甾醇混合物对乳状液的影响[31]

卵磷脂/胆甾醇	乳状液类型
19.4	O/W
10.0	O/W
8.0	不定
6.0	W/O
4.1	W/O
2.0	W/O

Corran 认为“不定”的可能是多重乳状液（见§ 5.9）．他还研

究过其他添加物、搅拌、pH 等对蛋黄酱的影响，这些结果将在食品乳状液中讨论之(§8.13)。

Salisbury, Leuallen 和 Chavkin[32] 曾详细研究过相体积

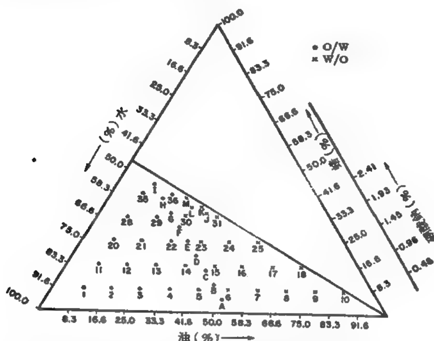


图 5-12 在雪花膏中变型与相体积的关系
根据 Salisbury, Leuallen 和 Chavkin[32]。

对雪花膏变型的关系，其结果见于图 5-12. 可以看出，此三角图明显地分为两部分，只要越界即发生变型. 虽然 Pickthall[33]对其中的某些结果抱保留态度，但此文的主要结论是正确的. 这个体系的变型点发生在水相浓度等于 45 体积%之处，与 Ostwald 理论所预期的 24 或 76%相差很远.

在前面讨论温度对变型的影响时，曾提到 Ребиндер, Гольденберг 和 Аб[27] 的工作，现在要详细讨论其结果. 他们研究由纯化的煤油与 5%锂、钠或钾的油酸盐水溶液所成的乳状液之变型. 各皂溶液中皆有数量不同的自由油酸*. 此酸之量 (m) 是用溶液

* 因有水解，此种溶液中总有油酸，故可用这些结果表示水解度对乳状液类型的影响。

中皂（即中和了的酸）的%表示的．他们发现，直至 m 达到某值，所得的乳状液皆是 O/W 型的，且能继续保持此状态．若 m 超过此临界值，则最初所得的乳状液是 W/O 型的．在若干时间内它们能保持其原来类型；此时间之久暂就要看 m 的数值了．油酸钠的临界 m 值是 8%．最初得到的是 W/O 乳状液，一日之后发生变型．m 自 8%增至 17.5%，W/O 型乳状液的寿命自 1 天延长至 50 天．m 增至 20%，则数月之后尚不变型，但原来的 W/O 乳状液则分成两层．若将油酸加入油相而不加于水相，一般结果仍与前同，不过 m 值自 8%升至 14%，W/O 乳状液的寿命比前短得多．例如 $m=30\%$时，三天之后 W/O 型即变成 O/W 型了．

他们假设自由油酸将水珠包起，使其不能聚结，以解释为何有过剩油酸时可以形成 W/O 乳状液．实际上假设不同类型乳状液之形成是由于皂的负离子与油酸组成 Schulman-Cockbain 式的复合物（亦即酸性皂）所致，也许更合理一些．在另一方面，他们认为变型是自由酸逐渐扩散入油相所致的主张却可以合理地解释变型所需时间与 m 的关系．这种主张还可以解释前面提过的温度影响（§ 5.7）．

他们还用一个可以指示二相体积比例的滴定法研究变型．他们将油相的体积固定在 3 厘米^3，于此中加入皂溶液，其 m 自 8 变到 26%．皂溶液是一滴滴加入的；每加一滴，即摇荡之．记下变型时体系中皂溶液的体积．m 值越大，则水相和油相的体积比越大．例如 $m=8\%$时，此比例是 1.5；$m=26\%$时，比例是 6.7．比较 Li、Na、K 皂的结果指示正离子的原子量若减少，则 m 的临界值增加．

Кремнев 和 Куибина[34] 曾报道，逐渐增加盐量可使乳状液先破乳，再变型．由此形成的乳状液是稳定的，但加水可使之破乳．

Кремнев[35] 曾提出：若与乳化剂极性基结合的水化膜比乳化剂非极性基的溶剂化油膜厚，即形成 O/W 型乳状液．若水化膜变薄，浓的 O/W 型乳状液就发生变型，反之亦然．Кремнев 和 Куибина 所观察到的电解质效应，可用此机理来解释．

§ 5.9. 多重乳状液 虽然 Ostwald 的相体积理论有不少的显著例外，但是在极端的浓度范围内，若一切其他情况皆相同，某一类型乳状液较易于形成的概念仍是正确的. 此点可用图 5-10 示意. 图中的范围是根据密堆积观点选定的. 但是我们应当注意，在中间的浓度范围内可能没有一个类型的乳状液占优势，这个事实引起前已提过的滞后现象及多重乳状液.

顾名思义，多重乳状液是一个二型同时存在的乳状液. 这就是说，水相中可以有一个油珠，而此油珠中又有一个水珠. 因此可用 W/O/W 来表示此种类型. 我们并没有任何理由可以断定此过程不能再继续下去. 实际上 Seifriz[36] 曾公布过五重乳状液的照片. 图 5.13 是一个多重的 O/W 乳状液，在油珠中有些水珠.

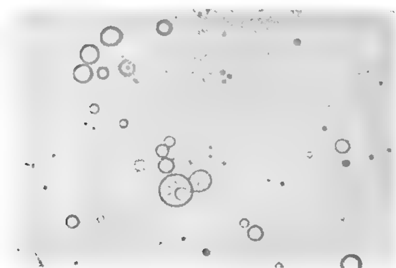


图 5-13 多重乳状液显微照片
油珠中包着连续相(水)的小珠.

在讨论 Corran[31] 的结果时，我们曾指出在变型点的附近可能有多重乳状液. 有很多实验结果皆证实此种说法.

破　乳

现在我们要讨论稳定性的最重要及最完全的实例：乳状液的完全破坏。前已指出，破乳与分层或变型可以同时发生，因此前几节的结果在此处也是重要的。

一个重要的概念是分散相的聚沉乃一个两步的过程[37,38]。在第一步絮凝(flocculation)过程中，分散相的液珠聚集成团，但各液珠皆仍然存在。这些团常常是可逆的。自分层观点，这些团象一个液滴，倘若团与介质间的密度差是足够大的，则此过程能使分层加速。若乳状液是足够浓的，它的粘度就显著增加。

在第二步聚结(coalescence)过程中，这些团合成一个大滴。此是不可逆过程，导致液珠数目之减少和最后乳状液之完全破坏。

由第四章的讨论可知，对于为双层电势所稳定的乳状液，就某种意义而言，絮凝即克服双层的排斥作用。Van den Tempel[39]曾指出，如果将图4-11型的势能曲线的距离延长，曲线将出现一个浅浅的"次极小"(secondary minimum)，如图5-14所示。可设想絮凝就在此极小处发生，形成作为絮凝体系特征的松散的集团。Van den Tempel曾指出，这种絮凝在乳状液中应特别明显。因为只有在含有大质点的体系中才有明显的极小(因此在一般的憎液溶胶中，实际上可能看不到)。

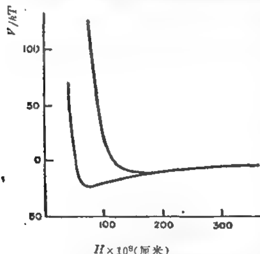


图 5-14　不同电解质浓度下势能曲线中的"极小"[39]

另一方面，絮凝体聚集的机理却不那么容易了解。可能絮凝

了的液珠停留在"次极小"的时间足以改变界面膜的结构。若是如此，则界面膜的机械性质必在此有所影响。后面还要讨论关于此过程机理的工作（§5.16 和 §5.17）。

§5.10. 絮凝和聚结 Von Smoluchowski[40]的憎液溶胶聚沉理论对于乳状液的絮凝(作为破乳的第一步)也完全可以应用。此二现象的理论之相似程度到了使 Lawrence 和 Mills[41]诧异为何无人利用乳状液的结果来考验 Smoluchowski 的公式。

Lawrence 和 Mills[41]及 van den Tempel[38]皆自 Smoluchowski 理论导出对于乳状液絮凝的理论解释。他们的公式是基本相同的。为节省篇幅，在此处只叙述 van den Tempel 的结果。

一个有用的理论必须能指出如何研究一个过程的实验途径。在此处应当注意，在一个由两个连串反应所组成的过程中，总的速度为慢的反应所控制。在极稀的 O/W 乳状液中，我们能使絮凝速度远小于聚结速度。因此，乳状液的稳定性将为影响絮凝速度的各因子所决定。增加油相的浓度只能稍微增加聚结的速度，但使絮凝速度大大增加。在高浓度的乳状液中，则聚结成了决定因子。

在某一浓度范围之内，此二过程的速度将是同数量级的，因此液珠浓度对聚沉速度的影响最明显。Van den Tempel 指出，若加入表面活性剂，则即使在极稀的乳状液中也可以使聚结成为决定因子，因为此种添加剂对于絮凝的影响极小，甚至无影响，但能防止聚结。

聚沉可用分层速度来测定。Cockbain[17]就是这样作的。但是分层速度不但和油珠间的互相作用有关，与 Stokes 定律(§5.1)中的各项也有关系。Van den Tempel 曾指出，若调节二相的密度以取消分层现象，我们就可以对于聚沉机构了解的更清楚一些。

关于聚沉最准确的结果是自测定比界面积得来的。在这方面作的最详尽的是 King 和 Mukherjee[42]。在原则上 Lawrence 和 Mills[41]所用的也是这个方法，不过他们所用的参数是液珠的平均

体积。我们可以证明，测定液珠数目与时间的关系比测定比界面更灵敏一些，因为界面积才减少 10%时，质点数目已减少了 27%，倘若聚沉之时颗粒分布曲线的形状改变不多[38]。自图 5-15 即可看出这一点的重要性不可忽视。此图[41]表示一个未加稳定剂的乳状液之颗粒分布如何随着时间改变。这些曲线是同一类型的。此事实似可证明上述假设可以成立。

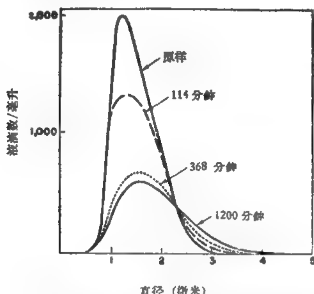


图 5-15　在一未加乳化剂的乳状液中，颗粒大小分布与时间的关系[41]

若是我们可用质点浓度来测定絮凝，则下面所述 van den Tempel[38]的理论解释可以应用。

§5.11. 质点浓度与时间的关系　以 n 代表单位体积内质点的数目。在此处我们将单个的液珠(或原质点)及由许多原质点所组成的团皆叫作质点而不加以区别*。根据 Smolukowski 的理论

$$n = n_0/(1 + a n_0 t) \tag{5.7}$$

其中之 n_0 是 $t=0$ 时之质点数，a 是一个决定速度的常数，对于单分散溶胶的快速聚沉，其值约为

---

* 还应指出，对于原质点是原来乳状液中的液珠，还是由一个团的聚结而来的也不加以区别。

$$a=8\pi D R\approx 8\pi\frac{kT}{6\pi\eta R}R\approx 10^{-11}\text{厘米}^3/\text{秒} \tag{5.8}$$

(D 是扩散常数，R 是质点的半径)。推导式(5.7)时 Smolukowski 假定聚沉过程已经进行了足够长的时间使体系达到近稳定状态．这就是说，若将一个质点用一个想象的圆球包起，每秒钟扩散入球内的质点数与附于中心质点上的数目相等。时间 $t>R^2D$，体系才能达到此种状态。

将 Smolukowski 理论应用于乳状液时，应注意油珠的絮凝是可逆的．经过搅动这些小集团可以很容易的重行分散．若是体系中有合适的表面活性剂，就更易于分散．此外，乳状液的聚沉不但与结成此种可逆集团的速度有关，与这些小质点聚合成一个大滴的速度也有密切关系．根据原质点结成团后才能聚结的事实，可以求得在 t 时之后的质点数．在 t 时集团中原质点的平均数目 n_a 可自 Smolukowski 理论算出，未结成集团的原质点数是

$$n_1=n_0(1+an_0t)^{-2} \tag{5.9}$$

集团数是

$$n_v=an_0^2t(1+an_0t)^{-2} \tag{5.10}$$

故单位体积中结成集团的原质点总数是

$$n_0-n_1=n_0\left\{1-\frac{1}{(1+an_0t)^2}\right\} \tag{5.11}$$

由此即得

$$n_a=\frac{n_0-n_1}{n_v}=2+an_0t \tag{5.12}$$

以 m 代表在 t 时集团中单独质点的平均值．显然，m 必小于 n_a，因为有些已经聚结了．若聚结的速度小，则 m 只稍小于 n_a。相反，若聚结速度很大，则 m 近于 1。

我们可以假设聚结的速度与集团中质点的接触点数目成正比．若集团中质点的数目比较少，即可用$(m-1)$为此数量．在足够稀的乳状液中 van den Tempel 实地观察的结果指示，这些小集团一般是一个大珠和一或两个小珠所组成的直线型结构．因此 m

之减少与$(m-1)$成正比，而其增加则是因为新质点粘在一起．在絮凝过程中，m增加的总速度是[根据式(5.12)]

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=an_0-K(m-1) \tag{5.13}$$

K是衡量聚结速度的常数．在$t=0$时$m=2$的边界条件下，可积分(5.13)：

$$m-1=\frac{an_0}{K}+(1-an_0/K)\exp(-Kt) \tag{5.14}$$

无论絮凝与否，一个正在聚沉的乳状液中之总质点数是未絮凝的原质点数目与集团中的质点数目之和：

$$n=n_1+n_0m=\frac{n_0}{1+an_0t}+\frac{an_0^2t}{(1+an_0t)^2}\left\{\frac{an_0}{K}+\left(1-\frac{an_0}{K}\right)e^{-Kt}\right\} \tag{5.15}$$

式(5.15)中右方第一项代表质点数目，若是我们将每个集团皆当作一个质点．考虑到集团的组成，除了 Smolukowski 的经典理论所说的之外，尚有质点进入．第二项就是代表这个数目．在正常的憎液溶胶聚沉理论中不必考虑这一项．

K无穷大时(即立时聚结)，式(5.15)即简化成(5.7)．若$K=0$(即不聚结)，则对任何t值，式(5-15)成$n=n_0$．若$0<K<\infty$，则式(5.15)代表质点浓度改变对聚沉速度的影响．憎液胶与乳状液不同，将(5.7)写成

$$\frac{1}{n}-\frac{1}{n_0}=at \tag{5.16}$$

即知$\left(\frac{1}{n}\right)$增加的速度与原始浓度无关．但是乳状液就不然了，图5-16表示在n_0不同的条件下，自式(5.15)算得的$\frac{1}{n}$与时间的关系．计算时我们选用了合理的a及K值．

一个更能说明原始质点浓度影响的实例是图5-17．此图表示聚沉5分钟后质点之减少与原始质点浓度的关系．自图可看出，在很稀的和浓的乳状液中，增加原始质点浓度对于聚沉速度没

有很大的影响；在 an_0/K 的数量级约为 1 时，则 n_0 的影响很大.

§ 5.12. 近似的处理 Van den Tempel 将上面的那些方程式加以适当的简化. 这些近似处理，也就是下面所要叙述的，使各公式在解释实验结果时更为有用.

1. 在一个正在絮凝的浓乳状液中，我们可以使 $an_0/K \gg 1$. 在实际体系中，K 一般皆远小于 1 (其数量级是 10^{-3}/秒)，故只须使 $an_0 \gg 1$，即可满足此条件. 在此情形下，很快的 an_0t 就比 1 大的多，原质点的作用就可以略去不计，式(5.15)即简化成

$$n = an_0^2t(1+an_0t)^{-2}\left\{\frac{an_0}{K}(1-e^{-Kt})\right\} \tag{5.17}$$

因为 $an_0t \gg 1$，故上式可再简化成

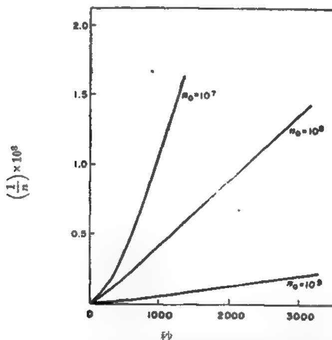


图 5-16 在一絮凝的乳状液中质点浓度之降低速度与其原始浓度的关系(根据式 5.15 计算)[38]

$$n = \frac{n_0}{Kt}(1-e^{-Kt}) \tag{5.18}$$

自(5.18)可得结论如下：在浓乳状液中聚沉速度与絮凝速度无

关，而完全为聚结速度所决定．实际计算可证明，$n_0>10^{10}$时自式(5.15)，(5.17)及(5.18)所得的聚沉速度相差极少；若 $n_0=10^9$，则 t 少于 2000 秒时，(5.17)的结果已经很差，(5.18) 就更坏了．

将这些公式应用于浓乳状液时应注意一个限制．在推导式(5.13)时，假设集团中的 m 个质点间有 $m-1$ 个接触点．在聚结的浓乳状液中所遇到的大集团很可能与此假设不符．在一个大小均匀的圆球密堆体中，每个球皆和十二球接触．因此接触点的数目应与 m 而不是和 $(m-1)$ 成正比．若是球不一般大，则每个球可能和更多的球接触．因此应当将式(5.13)改写成

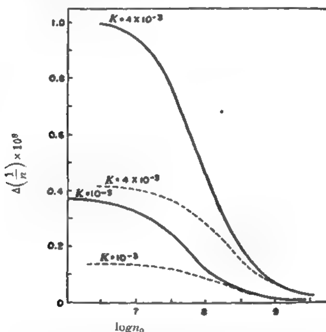


图 5-17　质点浓度降低速度与 n_0 的关系

对于很稀或很浓的乳状液，此种关系不大，但对于中间浓度的体系 ($an_0/K\approx1$)，则聚沉速度与 n_0 的关系极密切[38]。

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=an_0-pKm \tag{5.19}$$

其中之 p 值约在 1 与 6 之间．积分之即得

$$m=\frac{an_0}{pK}+\left(2-\frac{an_0}{pK}\right)e^{-pKt}, \tag{5.20}$$

对于浓乳状液应以此式代(5.14)。

2．对于极稀的乳状液，可作如下的近似处理．在此种体系中，倘若聚结速度是足够高的，可使$\frac{an_0}{K}$远小于1．聚沉进行了足够长的时间，$Kt\gg1$，式(5.15)右方的第二项可以略去，此式即化成式(5.7)。此式中不含K，因此速度的决定因子是絮凝而不是聚结．

3．若聚结极慢，就又可以作另一种近似处理．在此处可将指数项展成一个幂级数．在此级数中可将第二项以后的略去，因为$Kt\ll1$。如此就得到

$$n=n_0\{1-Kt(1+an_0t)^{-1}+Kt(1+an_0t)^{-2}\} \qquad (5.21)$$

与所作的假设相符，此式预示质点数目降低得极慢．

4．若聚沉已经进行了足够长的时间，Kt可以比1大的多．如此就可以将指数项略去．又因an_0t也比1大的多，故

$$n=\frac{1}{at}+\frac{n_0}{Kt} \qquad (5.22)$$

现在可将上述各式与 Lawrence 和 Mills[41]的结果比较一下．他们的公式是用液珠的平均体积$\bar{v}$表示的

$$\bar{v}=v_0+\beta\phi t \qquad (5.23)$$

v_0是原质点的体积，ϕ是分散相的相体积，即v_0n_0，β代表$2kT/3\eta$．若是考虑到原质点相撞之时不一定就会结成集团，则上式修改成

$$\bar{v}=v_0+q\beta\phi t \qquad (5.24)$$

其中$q=Ae^{-E/RT}$，代表一个与活化能有关的常数．

Харин[43]曾提出另一个包含有活化能的乳状液聚沉动力学公式．其结果为下列微分方程的解：

$$-\frac{dn}{dt}=\alpha\ n^2\exp(-q/kT) \qquad (5.25)$$

其中n为在时间t时单位体积中所有各种大小的质点总数，α＝聚沉速度系数，等于$4\pi DR$(D为原质点的扩散系数，R为吸引力的作用半径)。指数项中的q为活化能［系液珠大小的函数，即q＝

$f(r)$]，k 是 Boltzmann 常数，T 为绝对温度.

若絮凝是可逆的，且若较大质点(n_2)破裂为较小质点(n_1)的速度与絮凝速度不同，则

$$-dn_1/dt=\alpha n_1^2\exp(-q/kT)-\beta n_2^2\exp(-q_2/kT) \quad (5.26)$$

β 和 q_2 分别为分散过程的速度系数和活化能.

Харин 在用 NaCl 聚沉变压器油的乳状液的研究中确定聚沉过程的活化能为 1500 卡/克分子的数量级，但随絮凝电解质浓度的增加而降低. 这与 Lawrence 和 Mills[41]的结果至少数量级是一致的(见§5.14).

§5.13. 实验研究 文献中有许多关于乳状液聚沉的报道. 很久以前 Kraemer 和 Stamm[44]发表过一篇很有意思的文章. 但是他们所注意的主要是用沉降(实际是上升)作为一种测定颗粒分布的方法. King 和 Mukherjee[42]的详细研究在前面已经提过. 他们所注意的主要是用聚沉来衡量各种乳化剂的效率.

Cockbain[17]曾研究过在用皂稳定的乳状液中油珠的可逆聚集和分散. 他以分层速度为聚集的标准，但未分别研究聚结和絮凝的作用. 在他所研究过的体系中，只有皂浓度等于或稍微超过它的临界胶团浓度 c. m. c. 时，油珠才开始聚集. 在很多体系中，在皂浓度远大于它的 c. m. c. 时，质点能表现最高或最低的聚集状态. 此种状态以用苯为内相，用直链皂为乳化剂时最为显著. 碳链短于 6 的脂肪醇可降低使油珠聚集的皂浓度，也能影响表面活性剂的 c. m. c., Cockbain 证明此二效应是有关系的. 加入无机盐能阻止集团中油珠之重复分散，也能降低使聚集开始的皂溶液浓度. 若稳定剂是皂的负离子，则后一过程与盐的负离子无关.

表 5-2 是 Cockbain 的一部分结果，它表示稳定剂的 c. m. c. 和油珠聚集时的浓度之间的关系. 才看之时，这些结果可能有些奇怪，因为我们预期乳化剂浓度越大乳状液应当越稳定. 但是 Cockbain 指出，若是考虑到在界面有多层吸附的可能性，这些结果就不见得不合理了. 此外，这个结论也与加了稳定剂之后的固体沉降速度结果相符.

表 5-2 在10%石蜡或苯的乳状液中皂浓度对聚集的影响[17]

皂	c.m.c. (%)	皂的浓度					
		开始聚集	最高聚集	分散	开始聚集	最高聚集	分散
		苯乳状液			石蜡乳状液		
CTAB[1)]	0.03	约0.07	0.14	0.26	约0.08	0.27	0.67
NaLS[2)]	0.21	0.30	0.65	1.05	0.45	0.95	约1.6
十二酸钾	0.57	0.80	1.4	3.0	0.95	—	—
Aerosol MA	1.6	1.9	—	—	2.2	—	—
Aerosol OT	0.18	0.20	0.55	—	0.30	—	—

1) CTAB：十六烷基三甲基溴化铵——译者注。
2) NaLS：十二烷基硫酸钠——译者注。

根据 Osipow, Birsan 和 Snell[46]的研究可得出类似的结论。他们研究了多种脂肪醇硫酸盐稳定的油在水中的乳状液，并发现稳定性的对数与$(c/c_0)^{\frac{1}{2}}$成线性关系，其中 c 为乳化剂浓度，c_0 为其临界胶团浓度。

Higuchi, Okada 和 Lemberger[46]通过对十六烷在水中的乳状液的研究考察了一个有关的现象。此乳状液以琥珀酸二辛酯磺酸钠为稳定剂，基本上是单分散的，其液珠聚集程度易于测定。他们发现，在乳化剂浓度低时(≤0.1%)乳状液完全不聚集；乳化剂浓度一超过此值，聚集即开始，并在所研究的乳化剂浓度范围内(直到 1.5%)随浓度增加。

与 Cockbain[17]不同，Higuchi 等基于双层电势曲线中存在"次极小"提出对这些效应的另一解释。他们认为，在表面活性剂浓度足够低时，吸附是单分子层的或不到单分子层，阻止聚集的是双电层引起的长程排斥力。若反离子(此处是 Na^+)浓度很低，双层就很厚，故在任何质点间距时皆能克服 van der Waals 引力。

在乳化剂浓度高时，Na^+ 浓度自然随表面活性负离子浓度的增加而增加。但是，在 c.m.c. 以上，由于胶团反离子的解离受到

限制，Na^+ 浓度将增加较慢。因此，双层厚度将约以反比于 Na^+ 浓度的速度下降。结果，在一定的质点间距时吸引力将占优势，亦即"次极小"将变得足够低，因而能克服使液珠分散的热运动。

后面（§5.15）还将讨论此现象的另一种不同的解释。正如 Higuchi 等所指出的，曾用许多不同的表面活性剂研究了高乳化剂浓度时的聚集现象，这些研究有很大实际意义。

Brady, Mandelcorn 和 Winkler[47]研究过硫酸对GR-S橡胶的聚沉作用。他们研究橡胶和硫酸的浓度及温度的影响。他们测定在聚沉时皂的解吸速度，并寻求此现象与聚沉速度的关系。他们发现，若是硫酸浓度低于 $N/90$，就几乎毫无聚沉；若浓度升至 $N/10$，聚沉就几乎立刻发生。在此二浓度之间，橡胶浓度与时间的关系可用下式表示之：

$$c = c_0/(1 + k[H^+]c_0 t) \tag{5.27}$$

$[H^+]$是比聚沉所需的最低浓度多出的 H^+ 浓度。此公式的形式与式(5.7)相同。后者在立时聚结的条件下，可自式(5.15)得出。

Lawrence 和 Mills[41]对于不稳定的油-水体系之实验结果表示，即使不用任何乳化剂，也一定有电荷的稳定作用。众所周知的油珠在水中的稳定性可为此种说法之佐证。根据他们的结果他们算得在 10^9次碰撞中只有一次能导致聚沉。若将式(5.24)中 q 之表示式中的非指数项 A 当作 1，则这个结果相当于 3.9 千卡/克分子的活化能。

Lawrence 和 Mills 还将他们的结果与 Jellinek 和 Anson[48]的结果作了比较。后二人的体系是在 70°C用皂所稳定的 50%相体积的乳状液，而他们的是在 25°C的 1%乳状液。对此稀乳状液，他们的结果是 $q=1.8\times10^{-5}$，$E=6.5$ 千卡/克分子。对 Jellinek 和 Anson 的最不稳定的乳状液，结果是 $q=8.8\times10^{-6}$，$E=7.9$ 千卡/克分子；对另一样品，得 $q=1.5\times10^{-6}$，$E=9.1$ 千卡/克分子。

§5.14. 电解质的影响 前已指出(§5.8)，加入电解质常常可以导致变型，但是如此处理可将乳状液完全破坏也是我们所熟悉的。实际上有多种工业破乳剂即以此为根据(§9.4)。

Van den Tempel[49]研究电解质对于用 Aerosol OT, Aerosol MA 和十二酸钠稳定的 O/W 乳状液稳定性的影响,并用上面所述他的聚沉理论处理其结果。

乳状液的内相是一氯苯和石油的混合物；调节其成分使油珠密度与水溶液的相差极少以避免分层的影响。为求得浓度与时间的关系，他在适当的时间以一种非离子型表面活性剂(Emulphor O)*的溶液冲淡乳状液.此种试剂能将反应"冻结"，故可以从容测定油珠数目。

根据 van den Tempel 的理论，$\frac{1}{n}$应是时间的线性函数。图 5-18 表示事实确是如此。此图还表示 NaCl 浓度对乳状液(用 0.00068 M Aerosol OT 稳定的)聚沉的影响。图 5-19 表示多价电解质对于为 Aerosol MA 所稳定的乳状液之影响。一般地说,结果与 Schulze-Hardy[50]规则相符。按照此规则，使负胶体聚沉所需的正离子浓度主要为正离子的价数所决定，而离子的特性则无大关系。

但是应当注意,若是电解质能影响聚结速度,例如与表面活性的负离子成不溶解之盐,即与此规则不符.此种不溶物有阻止聚结的倾向。皂遇二价的碱土离子即是此种效应的实例。

Van den Tempel[49]的一般结果可以总结如下。在单分散的球形质点体系中,若是每次碰撞皆能使体系减少一个质点,则絮凝速度约为 10^{-11}厘米^3/秒。若结果高于此值(如 van den Tempel 的结果),则除了勃朗运动之外还有其他因子可以导致絮凝。

(在这些因子中就有 van der Waals 吸引力，这在质点之间一旦接近到约一个质点的半径范围之内时即可发生。由于加入电解质能取消或降低起稳定作用的 zeta-电势,因此这是可能的。)

第二点是不均匀的颗粒分布可以加速絮凝作用。关于此点 Müller[51] 曾证明，质点的分布若是对称的，则絮凝速度可增加 15%,若是不对称的,则可增加 50%。

---

* Emulphor O 是环氧乙烷(20 个分子)与油醇的缩合物之商品——译者注。

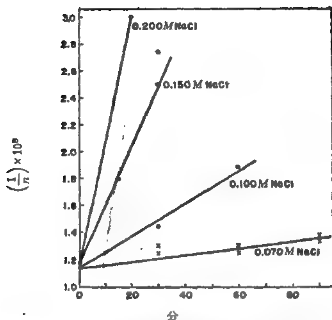


图 5-18　在一用 Aerosol OT 稳定的乳状液中 NaCl 的浓度对质点浓度降低的速度之影响[38]

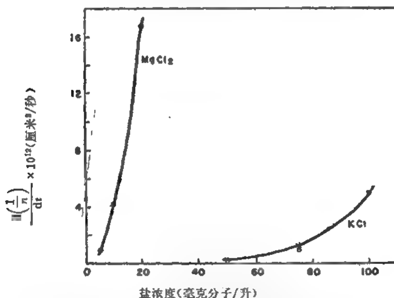


图 5-19　在一用 Aerosol MA 稳定的乳状液中多价电解质对质点浓度降低的速度之影响[38]

Schulze-Hardy 规则的预示一般与实验结果符合。

另一方面，van den Tempel[52]还曾得出颗粒分布对聚结速度没有多大影响的结论。表 5-3 即为实例，其中是在两个相体积分数时聚结速度 K 随原始质点浓度变化的数据（在一定油相浓度时，原始质点浓度是液珠平均大小的一种度量）如所预期，速度与油相浓度有关；而出乎意料的是与原始质点浓度无关。

表 5-3　原始质点浓度对聚结的影响[52]

油的体积分数	原始质点浓度 $\times 10^{-10}$	$K \times 10^{6}$(秒$^{-1}$)
0.82	3.80	0.27
	3.06	0.27
	2.40	0.25
	0.95	0.29
0.71	2.88	0.36
	2.54	0.39
	1.29	0.37
	0.45	0.38

在实验方法中也有两个因子可使我们得到高絮凝速度。一个是机械的，即加入电解质时的搅拌有时也可以导致絮凝。另一个是由于分层而生的同向絮凝(orthokinetic flocculation)。上面已经指出，他调节油相的密度以将此因子的影响降至最低。但是在有些实验中，特别是在用一价正离子的实验中，电解质的浓度很高，两相密度之差即不可忽略。

所得结果的数量级列于表 5-4。此表表示自聚沉速度与原始浓度关系算得的几个体系之絮凝与聚结速度。这些数据是自比较一系列图 5-17 型曲线[即图解式(5.15)]而得来的。

在较早之时 Martin 和 Hermann[53]也研究过电解质的影响。他们没有测定聚沉的速度，但观察聚沉的总油量与电解质的用量及类型的关系。他们的标准乳状液是用 60 毫升二甲苯和 40 毫升 $N/30$ 油酸钠制备的。他们测定加入不同量的电解质后所析出的油量。乳状液的用量是这样的，即从它析出的最高油量是 4.5 毫升。表 5-5 中所列者是他们用几种二价正离子所得的结果。每个

表 5-4 稳定了的 O/W 乳状液之反应速度[49]

稳定剂	盐	絮凝速度 (厘米^{3}秒$^{-1}\times10^{11}$)$=a$	聚结速度 (秒$^{-1}\times10^3$)$=K$
Aerosol OT			
0.0035 M	0.070 M NaCl	1	0.5
0.0007 M	0.050 M KCl	(30)	(0.1)
0.0007 M	0.070 M KCl	30	0.6
Aerosol MA			
—	0.075 M NaCl	5	0.1
—	0.100 M KCl	30	2
十二酸钠			
0.0028 M[1)]	0.175 M NaCl	25	1

1) 加入 NaOH 使 pH 调节到 11。

表 5-5 加电解质后自标准二甲苯乳状液析出的油量[68]

加入的 0.1 N 电解质(毫升)	析出的油量(毫升)[1)]					
	$CuCl_2$	$MgCl_2$	$BaCl_2$	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$CaCl_2$
1.0	4.23	3.54	3.48	4.00	2.91	2.84
1.0	4.38	4.20	4.35	4.30	4.42	3.39
0.8	2.63	2.25	1.97	2.05	1.49	1.38
0.8	3.24	2.77	2.28	2.80	1.69	1.66
0.6	1.68	1.50	1.38	1.40	0.38	1.01
0.6	1.74	1.75	1.56	1.40	0.72	1.22
0.4	1.02	1.05	0.83	0.94	0.24	0.70
0.4	1.13	1.15	0.98	0.94	0.37	0.88
0.2	0.56	0.55	0.43	0.47	0.16	0.35
0.2	0.57	0.55	0.54	0.47	0.23	0.46

1) 总油量=4.5 毫升。

浓度的数据皆是双份的以表示重复程度。除了几个之外，在每一浓度所析出的油量皆相当接近。负离子之性质似乎没有影响。这与 Schulze-Hardy 规则相符。和 van den Tempel[49]的结果一样，这也意味着过程与双电层之中和有关。

Кремнев 和 Кунбина[34]证实加盐可以破坏 O/W 乳状液．再增加盐量可使乳状液变型．如此得来的乳状液是稳定的，但加水可以破坏之．

Neiman 等[54] 关于聚合物胶乳聚沉的研究，虽非针对乳状液，但不无启发与借鉴．他们研究了电解质引起稀胶乳慢聚沉的动力学，发现在质点表面未完全为乳化剂覆盖的胶乳中（"吸附不饱和"），聚沉分为两步进行，第一步 80—150 分钟，第二步 3—4 天．他们认为这是由于要克服多分子的水化吸附层的附加势垒所致．而当质点"吸附饱和"时，即胶乳粒子表面吸附了一紧密排列的乳化剂单分子层时，聚沉就没有快的第一步．

§ 5.15．极限聚结 在聚结过程中液珠的大小趋近一个极限值，而且大小分布也比较均匀，则聚结速度渐降至零．Wiley[55]将这个现象叫作极限聚结．这个为 Hardy[56] 首次叙述的现象并不十分稀罕．在用粉末稳定的乳状液中这是常遇见的事实，如 Pickering[58]及 Bennister、King 和 Thomas[57] 的结果．

Wiley[55] 用半径已知的 Dowex50 离子交换树脂小球稳定苯乙烯在水中的乳状液．他发现可自 Gibbs-Kelvin 公式相当准确地预知液珠的极限直径．这个公式表示液珠的曲率半径与乳化剂质点的吸附关系：

$$RT\ln(S'/S)=2\gamma M/rd \quad (5.28)^*$$

其中 S' 是乳化剂质点自一个半径为 r 的表面逃走的倾向，S 是它自一个平面逃走的倾向，γ 是界面张力，M 是质点的分子量，d 是其密度，R 和 T 的意义照常．

Wiley 理论的基础是假设个别液珠的稳定性与其界面上所吸附稳定剂的多少有关．因此稳定剂自何种界面逃人水相的倾向最小，这个界面的半径也就是最稳定的液珠半径．可以算出这个极限直径 D 是

$$D=\pi dVh/kw \quad (5.29)$$

* 这个公式是式(2.3)更普遍的形式——译者注．

式中之 V 是油相的体积，h 是稳定剂质点的直径，d 是它的密度，w 是其干的重量，k 是质点的湿干体积比例.

在用表面活性剂稳定的体系中也有同样的现象. 虽然也许更难于说得明白，但同样理由对之也能应用. 在此处应当指出，用此理论解释 Cockbain[17] 的结果(§5.13)，可能比原来的理由更好一些. Cockbain 的解释要求我们假设有一个表面活性剂的吸附层. 这一层若不中和双电层，就将它遮盖住. 因此可以预期聚沉会发生. 但是嗣后的分散却要求有胶团被吸到油珠上. 因为几何的原因，若不是因为其他理由的话，这似乎是不很可能的.

自另一个角度看，倘若浓度低于 c.m.c. 时表面活性剂的溶度很低，则活性物在界面的浓度可能很高. 但是达到 c.m.c. 后，溶度即很陡然地增加(参看图 2-23). 这若发生，表面活性分子的逃走倾向即变得相当大，稳定剂的分子即脱离了界面而入胶团. 胶团形成完了之后，再加入的表面活性分子又到了界面，于是分散过程就发生了.

另一个应当注意的因素是表面活性物中的杂质. 这些杂质可能在界面上形成有稳定作用的复合膜(§4.7). 若是此种杂质优先加溶于胶团之中，体系的稳定性就降低了[59].

最近 Gillespie[60] 为有限聚结现象提供了新的线索. 他完全抛弃了 Wiley 基于 Gibbs-Kelven 关系[式(5.28)]的解释，从研究固体乳化剂附着于乳状液液珠上的动力学过程，可得出结论：若被每个液珠捕集的稳定剂质点数是：

$$N = 4\pi(C_s/\bar{R})r^3 \qquad (5.30)$$

则最终的液珠是均一的. 式中 N 为被一个半径为 r 的液珠捕集的稳定剂质点数，C_s 是最后稳定了的液珠单位表面上稳定剂的质点数（即形成一满层所需的固体稳定剂质点的浓度），$\bar{R}$ 是稳定液珠的平均半径.

在理想条件下，通过湍流混合可望达到式 (5.30) 所描述的分布，而此分布一经达到，再进一步混合也不会有显著的变化.

此外，Gillespie 通过接触角、电泳和油-水界面单滴稳定性

的研究证明，倘若双电层效应达最低点，而油-水账保证附着于乳状液液珠上的质点至少有一半体积在水相内，则将得到最均一的液珠。

§ 5.16. 聚结的机理 如前面（本章的破乳节）曾指出的那样，乳状液的破坏经过两步，也就是絮凝和聚结。以前讨论的许多资料所涉及的研究并没有特别试图区分这些步骤。但是，在由絮凝所产生的聚集体中，乳状液的液珠之间可以有相当的距离，所以必须考虑最后一步是怎样出现的。

主要由双电层力所稳定的乳状液中，絮凝步骤认为是发生在势能曲线的所谓"次极小"之处（参看本章的破乳节）。Van den Tempel[61]用一种光学技术证明，这种间距的数量级要大于100埃，虽然厚度随着电解质浓度增加而降低。但是，间距降低并不象双电层理论所预示的那样快，这表明除静电排斥力和van der Waals-London吸引力之外，还有别的力在起作用。

有意义的是van den Tempel[52]还曾得出结论：即使在浓乳状液中，其液珠被100埃或更大厚度的连续相的液膜所隔开，液膜的厚度仍取决于水相的组分，而不取决于水量。

这个结论是根据聚结速度的测量。控制浓乳状液中水的蒸发，以使其油的体积分数慢慢增加；发现聚结速度保持恒定，并且非常小，直到油相体积大于90%；当油的浓度超过大约93%之后，聚结速度就剧烈增加。

聚结步骤的机理之不易解释这个事实由Cockbain和McRoberts[62]早期工作的结果已经清楚了。在此研究中，测定了在有某些表面活性剂存在时油-水界面上单个油滴的聚结速度。这项研究所用的仪器如图5-20所示。

这个研究观测到的最有意义的事实是：对于指定的体系，在油-水界面上液滴的寿命并不一致，而是显示出某种寿命分布。此分布曲线可以图5-21表示，其中N代表在时间t内不聚结的液滴数，因此N_0就代表所检验的液滴总数。曲线由两个明确的线段所组成；在第一段内，N随时间的减少非常缓慢，而在第

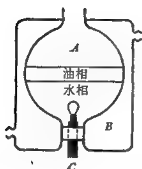


图 5-20 Cockbain 和 McRoberts[62] 用于测量在油-水界面上液滴寿命的仪器（后来研究者所用较复杂的装置仍根据此基本设计）

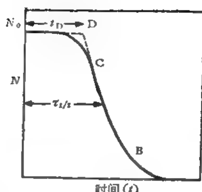


图 5-21 在油-水界面上油滴寿命的典型分布曲线
t_D 是界面膜的排泄时间，总稳定性以半衰期 $\tau_{\frac{1}{2}}$ 度量

二段内，则减少很迅速，接近于指数的关系。

为解释上述结果，他们假设液滴寿命是由两个不同的过程所决定的。在第一个过程中，连续相在液滴与界面之间排泄出来，图 5-21 中规定了这个阶段的排泄时间 t_D。在此曲线的第二部分中，膜发生破裂，液滴即消失。对这部分曲线(BC)，假设下式成立：

$$\ln N = -kt + 常数 \tag{5.31}$$

式中 k 是破裂的速度常数。液滴的总稳定性用半衰期 $\tau_{\frac{1}{2}}$，即液滴消失一半的时间，来加以确定。

在用许多种乳化剂进行了测量的基础上，Cockbain 和 McRoberts 得出结论：膜的破裂是通过界面上乳化剂分子定域的位移而发生的。因此，界面粘度或弹性对于乳状液的稳定性起着主要作用。毫无疑问，这是真实的，但是在膜破裂之前，由于絮凝的液珠之间的距离如此之大，使得这种解释不能完全令人满意。

后来，Gillespie 和 Rideal[63] 在无稳定剂的油-水体系中作了类似的测量。与 Cockbain 和 McRoberts[62] 发表的结果相反，Gillespie 和 Rideal 发现在界面上液滴停顿时间的分布与时间的⅔

次方成下述关系：

$$\ln(N/N_0) \fallingdotseq -K(t-t_0)^{\frac{3}{2}} \tag{5.32}$$

此式是以液滴接近界面的一种理论模型为根据的；此模型假定液滴变形有如图 5-22 (A)中所表示的那种模样．此外，在液滴与界面之间，“接触”面的周界上的界面膜是最薄的(参看下面关于“涡”的讨论)．

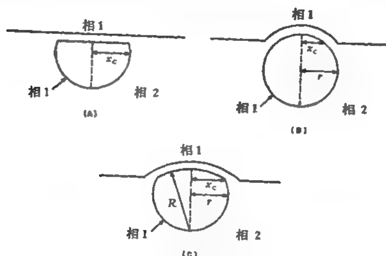


图 5-22　液滴接近液-液界面的模型
(A)　液滴可变形，界面不变形．(B)　液滴不变形，界面可变形．
(C)　液滴与界面二者都可变形．x　是在界面的平面中液滴的半径；r是未变形液滴的半径；R　为变形液滴的半径，是以液滴最低点为中心而引出的．

假定膜破裂大多发生在最薄的部分，也就是说沿着周界最易破裂．在这条界线上，由于振动或热的效应，任何一点的厚度皆比其平均值或高或低地有些起伏．事实上，还曾假设厚度的变化是起因于首先为 Rayleigh 所研究的一复杂系列的毛细波．根据这些假定即可证明式(5.32)中的常数 K 是：

$$K = fC_0A_0(6\gamma/a\eta)^{1/2} \tag{5.33}$$

式中 a 是未变形液滴的半径，γ 是界面张力，η 是连续相的粘度，f 和 A_0 是周期性毛细湍动的频率和振幅，C_0 是与温度、γ 的温度系数和机械震动等因子有关的常数．

Elton 和 Picknett[64]在无表面活性剂、但有不同量电解质存在的情况下，对于在油-水界面上油滴的聚结进行了类似的研究.他们指出 Gillespie-Rideal 在关于接近界面时的液滴模型中假设界面是不变形的这点是不真实的. 他们提出了图 5-22(B)的模型.发现以这种模型为根据的理论所导出的停顿时间与膜厚度的关系有显著的不同.有意义的是这个理论也预言停顿时间是液滴大小的函数，这已为实验所证明。还观察到，停顿时间与电解质的电荷和浓度有很大关系，这表明在界面膜中的电粘度效应(参看§3.13)是不容忽视的.

Elton 和 Picknett 没有试图导出聚结时间分布的理论关系，而只是把实验数据用下述经验公式表示出来：

$$N/N_0=1/(1+at^n) \tag{5.34}$$

式中 a 和 n 是常数，对指定体系，其值与液滴大小、电解质含量和温度有关.

在高聚物稳定剂存在的情况下 Nielsen、Wall 和 Adams[65]进行了类似的聚结作用的实验研究. 虽然在这些体系中也出现以前观察到的界面上液滴寿命的分布，但 Cockbain 和 McRobets[62]的简单关系则不适用.

由这些互相矛盾的结果看来，正确地分析在接近相界面时液滴的精确形状是重要的. 这样才能对排泄阶段作出更确切的分析，并最终得出平衡距离. 然而，应当指出，这对于导致总聚结的最终破裂的机理仍然毫无说明.

Charles 和 Mason[66] 及 Chappelear[67] 对于液滴形状曾作了更周到的分析. Chappelear[67] 提出有概括性的模型必须考虑液滴和界面二者都可变形[图 5-22(C)]这一重要论点.

近来 Princen[68] 在一篇重要的论文中圆满地解决了在界面上液滴(完全聚结以前)的平衡形状的问题. 图 5-23 表示用于这些计算中的一般模型. 在此模型中，点(x_c, z_c)是液滴弯离界面之处(实际上，该点是弯曲界面的斜率变号之处)，ϕ_c 是在(x_c, z_c)点的法线与 z 轴所成的夹角. Princen 然后对在三个不同区域内的液

滴形状进行分析：

1．“自由”液滴界面($z<z_c$)。

2．液滴和“接触的”大界面($z>z_c$, $|x|<|x_c|$)。

3．$|x|>|x_c|$ 的大界面，即所谓的“尾巴”．在(x_c, z_c)点，尾巴自液滴向外弯曲，并一直下降到与液滴有一定距离的水平线，比液滴底部高出 L。

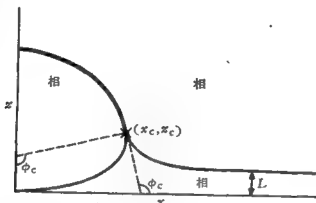


图 5-23 Princen 关于液滴在液-液界面上的一般模型[68]

Princen 指出：这个问题的主要部分可以将其化为一个微分方程的解，这与界面形状的微分方程是相同的，此方程已解出，并在Bashforth 和 Adams[69] 的名著中列了表．据此液滴的性质可以无因次的数量 $\beta=cb^2$ 来描述，其中 b 是液滴最低部分的曲率半径，c定义为：

$$c=g\Delta d/\gamma$$

式中 g是重力加速度，Δd 是两相密度之差，γ 是界面张力。

若 q 定义为液滴的水平与垂直大小的最大值之比，p 为 R/r [参看图 5-22(c)]，图 5-24 表示 q, p 和 ϕ_c 与 β 的关系。

这些计算的结果可用来估计膜之间排泄的速度．以前的讨论[62-64,66-67] 都假设对于两块平行硬盘之间的排泄速度可以应用Reynold 的公式[70]：

$$dh/dt=2\pi Fh^3/3\eta A^2 \tag{5.35}$$

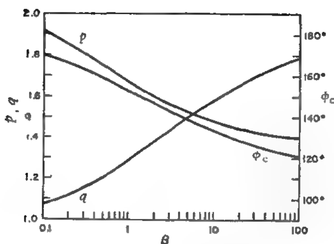


图 5-24 ϕ_c、p 和 q 与 β 的关系[68]

其中 h 是两盘之间的距离，t 是时间，η 是排泄液的粘度，F 是一盘对另一个的压力，A 是盘的面积.

Princen[68] 指出在某些假定下，对很小液滴的极限情况，Reynold 的公式取下述形式：

$$-\left(\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t}\right)_{r\to 0}=\frac{2\gamma}{\eta c r^5}h^3 \tag{5.36}$$

其中 c 的定义同前，r 是未变形液滴的半径. 这样形式的关系是由 Elton 和 Picknett[64] 及 Chappelear[67] 提出的.

另一方面，在 Princen 的结果发表之前对很大液滴的解是不可能的. 在这里对大液滴，Reynold 公式成为：

$$-\left(\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t}\right)_{r\to\infty}=\frac{\gamma}{6\eta r^3}h^3 \tag{5.37}$$

注意在这种情况下，排泄速度不依赖于 c，因而也不依赖于两相之间的密度差.

但是，这些关系式是不精确的，这是由于当液滴接近界面时在液滴中有"涡"的形成(参看前面). 这种效应可能是由 Дерягин和 Кусcаков[71]在研究小气泡接近界面时的情形中首先观察到的. 虽然关于液滴和可变形表面的这种现象已经在许多情况下观察

到，但涡的形成及其对初始阶段中排泄作用的影响还不很清楚.

Frankel 和 Mysels[72] 曾计算了通过涡的排泄速度，根据的假设是：$h_{最小} \ll h_{最大}$[图 5-25(A)]，双电层和 van der Waals 力可以忽略，以及两个界面都是抗切应力的. 在这些条件下，涉及 $h_{最小}$ 和 $h_{最大}$ 的排泄速度表示如下：

$$-\frac{dh_{最小}}{dt}=\frac{\omega_{最小}\gamma}{\eta c r^5}h^3_{最小} \tag{5.38}$$

和

$$-\frac{dh_{最大}}{dt}=\frac{\omega_{最大}\gamma}{\eta c r^{11}}h^3_{最大} \tag{5.39}$$

$\omega_{最小}=2.09$，$\omega_{最大}=21.8$.

应注意，不考虑涡的存在，应用 Reynold 的公式，即可导出：

$$-\frac{dh}{dt}=\frac{\omega_R\gamma}{\eta c r^5}h^3 \tag{5.40}$$

其中 $\omega_R=2$，与式(5.36)一致.

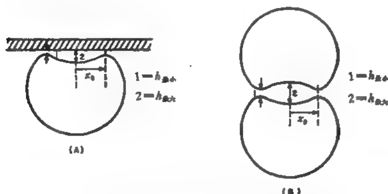


图 5-25 (A) 液滴接近不变形界面时的模型，表明"涡"的形成；(B) 两个大小相等的液滴相在接近时的模型，表明"涡"的形成. 涡的大小是大为夸张的.

Princen[68] 指出类似的考虑可用于两个大小相等的液滴相互接近的情况. 在此情况下，把它们压在一起的力是浮力. 考虑了涡的存在[图 5 25(B)]，并假设 $x_0=x_c$，就可得到 $\omega_{最小}=0.29$ 和

$\omega_{最大}=5.49$ 的类似公式；应用 Reynold 的公式仍得出 $\omega_R=2$ 的式(5.40). 这种情况当然在乳状液液珠的聚结现象中是有意义的.

但是，可能所涉及的力不单是浮力一种，考虑到这点可得到略为不同的公式[68].

最后，排泄问题可以联系液滴向可变形的液-液界面的接近，即相当于 Cockbain 和 McRoberts 及其他人的工作的实验情况来考虑. 在这种情况下，Allan、Charles 和 Mason[73] 确实观察到涡的存在. 此时 $\omega_{最小}=0.542$ 和 $\omega_{最大}=1.37$，而 Reynold 公式预示 $\omega_R=0.5$.

可以指出在所有的这些情况下，$\omega_{最小}$ 与 ω_R 皆趋于近似相等是令人感兴趣的. Princen 认为这可能是大液滴的一般特点；而作为平衡形状的极限模型(用于决定各种关系的最后形式)对于大液滴却不再有效了.

§ 5.17. 破裂的机理 需要强调指出，前面的讨论只考虑了聚结过程的第一步，即相应于 Cockbain 和 McRoberts[62] 的聚结曲线的第一部分. 这个过程现在可以认为是很清楚了，但导致乳状液液珠最后破坏的界面膜的实际破裂过程仍是非常模糊的.

在一个精细的研究中，Charles 和 Mason[66] 应用高速电影摄影技术观测在液-液界面上单个液滴的行为以研究此种过程的性质. 全部结果皆证实了前人的发现，即随着温度降低和液滴增大，稳定性增加.

但是，此研究中有比较重要意义的是关于膜破裂的部分，因为这为液珠聚结的研究开辟了新领域. 这些结果的分析是根据 Dupre[74] 提出的关于肥皂膜破裂的洞孔扩张速度 ν 的公式：

$$\nu=dr/dt=\sqrt{4\gamma/\rho h} \qquad (5.41)$$

其中 r 是洞孔半径，h 是膜厚度，ρ 是膜密度，γ 是界面张力.

在此处，式(5.41)仅能代表 ν 的一个上限，即相 2 膜的破裂，因为前进中的相 1 膜，也需要能量以克服在后退边缘上的粘滞阻力和在相 2 膜内可能的液体运动. 如果忽略摩擦效应，并假设在相 2 膜后退时，相 1 液体以同等的速度取代它，Charles 和 Mason

表明应用类似于 Dupre 的分析即可导出：

$$v=\sqrt{\frac{4\gamma}{(\rho_1+\rho_2)\,h}} \tag{5.42}$$

其中 ρ_1 和 ρ_2 是分别代表两相的密度。按照这些关系式，洞孔扩大的速度 v 应与洞孔的半径无关，对于厚度均匀的膜这种速度是恒定的。

如果对于在水平界面上的可变形液滴的形状采取稍为理想化的说法，v 与孔半径 r 的关系就可以确定，即：

$$\frac{1}{v_r^2}=\frac{1}{v_0^2}+kr^2 \tag{5.43}$$

其中 v_0 是初速度，v_r 是洞孔半径为 r 时的速度，k 则为

$$k=\left[\frac{\rho_1+\rho_2}{4\gamma}\right]\left[\frac{1}{2R}\right] \tag{5.44}$$

其中 R 是在界面上液滴形变部分的曲率半径。因此，考虑到在破裂过程中 h 不是常数这一事实，即可得出结论：随着洞孔半径增加，洞孔的扩大速度降低。这与实验事实是一致的。图 5-26 表示有表面活性剂和电场存在时(见 § 5.19)苯-水界面上水滴聚结过程中洞孔半径随着时间增加。插于图中的曲线表示预示的 v-r 关系。

电影摄影记录的检验表明在界面膜中的破裂能够在不同的点上发生，但偶尔膜也在两处同时破裂。

还曾注意到在苯-水体系中破裂经常离开中心发生；另一方面，当加入一种非离子表面活性剂后，多数液滴似乎就靠近中心破裂。这显然与下述事实相符，即相 2 的界面膜，由于涡的形成，液滴的边缘部分比较薄些。这也暗示在有可以增加表面刚性的表面活性化合物存在时，液滴形变就较少，涡也不显著。但这方面的定量实验显然还没有进行过。

在这些测量中一个有意义的偶然启示是分步聚结的现象，即在聚结的瞬间相 1 的较小的、次生的液滴的形成，而且这些较小液滴接着就发生聚结。Charles 和 Mason[75] 曾研究了这个现象，他们

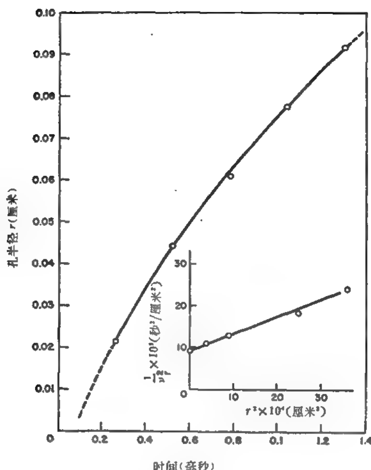


图 5-26　在苯-水界面上半径为 0.39 厘米的水滴的聚结过程中洞孔半径随时间的增加

水相含有 0.05% Tween 20。插图指示自 r-t 数据得出的 $\frac{1}{v_r^2}-r^2$ 关系；直线与式 5.43 相符[66]。

应用 Rayleigh 所发现的关于线状液体为毛细扰动所断裂的理论来分析这些结果。

已经证明在此现象中的控制因素是量 p，即两相的粘度比(§ 3-9)；也证明了在 p 值小于 0.02 或大于 11 时，聚结在一步中发生。

Jeffreys 和 Hawksley[76] 曾提议也许要考虑其他因子以解释

在分步过程中的许多步骤。例如，Charles 和 Mason[75] 曾报告了部分聚结的多至八个连续步骤的一些实例。

这些研究者提出，破裂过程的表观无规性质也可追溯到与这种毛细扰动相联系的、可能沿着"涡"的边缘所形成的环而发生的一些现象。关于聚结过程中这个至今还很少了解的最后一步的解释，还可能会在分析所谓的 Marangoni 效应* 及其对界面扰动的影响时找到。

破乳中的其他现象

直到现在，除加入电解质对双电层性质的作用外，还未考虑外界对破乳过程(絮凝加聚结)的影响。但是乳状液的稳定性可受多种外因的影响，例如温度、电场等。其中有的在实用上很重要，后面还要讨论，下面只讨论一些基本现象。

§ 5.18. 热稳定性 乳状液的稳定性所能经受的温度之上下限有很大实际意义，因为商品乳状液在仓库中贮存的时期不一，就可能要遇到极高或极低的温度。鉴于此，至今很少从根本上注意这一问题，实出意外。

因为其中有许多不确之处，考虑温度对双电层的影响也许是徒劳的，但是，随着温度上升，布朗运动增加，使絮凝速度有增加的倾向。同样，已知界面粘度随温度变化，在温度还不太高时就迅速降至很低的数值。这就使膜更易破裂，从而增加聚结速度。

关于降低温度对稳定过程起什么基本作用，就连作定性的说明都很困难。但是，某些乳状液必须在几次"冷冻-熔化"的循环中保持稳定，说明了这种热稳定性的重要性。

Беньковский[79]曾作过此问题的早期研究。Levius 和 Drommond[80] 把升温当作一个人为的破坏力，并藉此估价乳状液的稳定性。他们测定了温度对颗粒分布和质点浓度的影响。

* 有兴趣者可参考 Bikerman 的«Foams:, Theory and Industrial Applications», 1953一书第九章——译者注。

Buzagh 和 Rohrsetzer[81] 研究了冷冻对乳状液稳定性的影响．他们研究的体系是用三乙醇胺、鸡蛋白和钠皂稳定的葵花子油在水中的乳状液．实验中曾将乳状液冷却至液体空气的温度．如所预料，随乳化剂浓度增加乳状液的稳定性也提高．在乳化剂浓度相当高时，用三乙醇胺和用钠皂稳定的乳状液，不管冷冻过和未冷冻过的差不多一样稳定．冷冻的速度也有关系，越快越稳定．

Борисхина、Скрулев 和 Мокрушин[82] 研究了冷冻对用明胶和用固体乳化剂稳定的四氯化碳乳状液的作用．随冷冻时间长短不同，这些体系在冷至－15°C至－30°C时完全破乳．

§ 5.19. 电场 Beaver[83] 曾经提出用某种电解的方法（象 Cottrell 过程中那样，见§ 9.4）可使双电层放电．虽然以此解释电场效应是过于简单了，但对此过程进行基础性研究还只是近年才有的．与此同时，在实践中电破乳已高度发展(见 § 9.6)．

Magaril[84] 用显微术研究了变压器油在水中的乳状液在不同电势梯度时的聚结．电场强度直到 200 伏/厘米之前没有出现破乳．电流频率自 50 增至 200,000 周，乳状液性质无变化．根据实验结果，Magaril 认为增加电场的不均匀性可加强电场破乳的效率．

电场频率没有影响这一点在一定程度上与 Heller、Wilkins 和 Freeborn[85] 的结果矛盾．他们研究了高(射)频电场对聚苯乙烯胶乳的作用，特别是对 zeta-电势的影响．

当胶态悬浮体受到射频脉冲的作用时，悬浮质点就趋向于在电场中定向并形成"珍珠链"，即液珠在电场中彼此连成一线．这时若不发生聚结，可形成相当长的链．在此实验中、胶乳质点在频率为 13 兆周时最宜形成珍珠链．在此频率，原为 50 毫伏的 zeta-电势陡降至 36 毫伏．这意味着电场的作用至少有一部分是降低双电层的排斥．作者们认为其作用可归之于：(1) 离子或分子的表面吸附；(2) 介质的离子强度的增加；(3) 表面上带电基团的转移；或(4) 解离的表面带电基之再缔合． 起作用的既可能是所有因子，也可能是其中之一，而且可能还有电场引起的表面带电基团

的不对称分布之作用。

Allan 和 Mason[86]仔细地研究了直流电场对水-庚烷界面上液珠聚结的影响。其中包括直接带电和诱导带电两种效应的研究。他们用高速电影摄影机测定液珠的寿命，还观察了对局部的或分步的聚结之影响。

在直接带电的实验中，界面为地电位，而在成珠的尖头上施以电压，以使液珠带电。诱导带电是将两个盘式电极放在聚结池的不同高度上，下面的电极和成珠的尖头接地，在上面的电极上施以电压。

在这两类实验中都发现，在一定的电压或场强时，聚结变为瞬时的，而且是一步完成。在此临界值以下，初始液珠平均停留时间($\bar{\tau}$)随电压增加而稳定减少。在液珠带电的情况下，对次生液珠停留时间影响很小，这可能指示在这些液珠上很少或没有带电。

另一方面，对于在电场中不带电荷的液珠，在相对低的场强时，初始和次生液珠的稳定性皆下降；在高场强时，聚结是瞬时的，且一步完成。表 5-6 和 5-7 是 Allan 和 Mason[86] 的数据，指示此效应的大小。图 5-27 表示外加电场对初始阶段的聚结时间分布的影响。

表 5-6 直接带电对在空气-庚烷界面上平均停留时间($\bar{\tau}$)的影响[86]

尖头上的电压 (伏)	液珠直径 (厘米)	$\bar{\tau}_1$ (秒)	$\bar{\tau}_2$ (秒)	$\bar{\tau}_3$ (秒)
0	0.424	4.2	6.5	3.2
90	0.428	2.6	4.5	2.5
160	0.420	0.3	4.7	2.3
240	0.412	0	6.4	2.7
360	0.408	0	5.4	2.2
600	0.400	0[1)]	—	—

1) 一步聚结。

表 5-7 诱导带电对在水-庚烷界面上平均停留时间 ($\bar{\tau}$) 的影响[86]

场强 (伏/厘米)	液珠直径 (厘米)	$\bar{\tau}_1$ (秒)	$\bar{\tau}_2$ (秒)	$\bar{\tau}_3$ (秒)
0	0.424	4.2	6.5	3.2
67	0.426	2.9	5.4	0.4
133	0.428	0.5	4.5	0.1
200	0.424	0.4	2.8	0.1
267	0.418	0.1	0.1	0
400	0.416	0[1)]	—	—

1) 一步聚结。

当有非离子型乳化剂时，在很低的电场下液珠平均寿命即显著降低。若无电场，一个合适的乳化剂自然有显著延长液珠寿命的作用。

从数据可知，有乳化剂时临界电压很低，此时液珠寿命突然下降。这个临界电压随乳化剂浓度增加而降低。

寿命降低可根据低界面张力体系中大液滴的变形来解释。在此情况下，电场的作用将加强，其总结果是克服乳化剂的稳定作用。在临界电势时也可能出现火花放电。

Allon 和 Mason[87]研究切力和电场结合时的聚结，也得出相似的结果。他们还曾假定 Reynold 公式(式 5.35)和图 5-22 的单滴模型可以适用，并对其结果作理论分析。无电场时，从这些假定可得出变薄速度公式(5.40)。但是 Allan 和 Mason 假定把两表面挤到一起去的力是重力和电力的总和，即

$$F = F_e + F_g \tag{5.45}$$

重力 F_g 就是液珠的浮力[与导出式(5.40)时一样]。

在电场中有由于镜像电荷(image charges)而引起的附加引力 F_e，当界面膜很薄时可显著大于重力。结果使变薄加快，因而降低液珠在界面上的平均寿命。

对于直接带电，电吸引力可表示为：

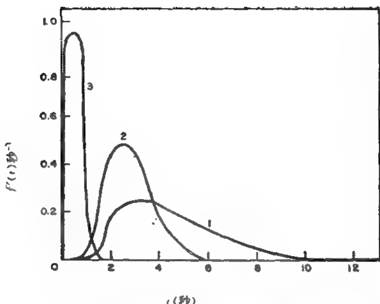


图 5-27 诱导带电对水珠在水-庚烷界面上停留时间的微分分布的影响

曲线 1、2、3 的场强分别为 0、67、133 伏/厘米[86]。

$$F_e=\epsilon_2V^2\psi_1(h/r) \qquad (5.46)$$

其中 ϵ_2 为相 2 的介电常数，V 为液珠电势，$\psi_1(h/r)$为膜厚 h 和未变形时液珠半径 r 的一个无限级数[88]。

诱导带电的情况就更复杂，Sartor[89]将其吸引力表示为：

$$F_e=\epsilon_2E_0^2r^2\psi_2(h/r) \qquad (5.47)$$

其中 E_0 是场强，$\psi_2(h/r)$是一个慢收敛的无限级数，其数值已经计算，并列了表。

Allan 和 Mason 利用这些关系曾计算液珠平均寿命随电压和电场的变化。表 5-8 比较了计算和实验的结果。考虑到所作的假定，应该说，两者极为相符。

§ 5.20. 分子扩散的影响 Higchi 和 Misra[90] 指出，即使不聚结，由于分子通过连续相扩散，大液珠的浓度也可能增加（因而总液珠浓度降低）。此过程完全不需要液珠的接触或接近，但分散相须在连续相中有适当的溶解度。

表 5-8　自静电力计算的液珠平均寿命[86]

	电压（伏）或场强（伏/厘米）	平均寿命 $\bar{\tau}$（秒）（计算）	平均寿命 $\bar{\tau}$（秒）（实测）
直接带电	0	4.6	4.2
	90	0.8	2.6
	160	0.3	0.3
	240	0.1	0
诱导带电	67	3.3	2.9
	133	1.8	0.5
	200	1.1	0.4
	267	0.7	0.1
	400	0.4	0

从热力学来看，当物质可通过外相迁移时，必然大液珠长大，小液珠缩小。Higuchi 和 Misra 仔细分析了这个问题，得出结论：在分散相的溶解度低达 3×10^{-8}克/毫升时，此效应已颇显著。

他们的更令人惊奇的结论是：倘若有很少量第三种能溶于分散相而难溶于连续相的组分参与，则有抑制此过程的作用。这一点已为用 Aerosol-OT 稳定的四氯化碳在水中的乳状液的实验结果所证实。这些乳状液可证明是不稳定的，但在内相加入约 1% 的十六烷或 Nujol 时即可显著增加其稳定性。没有添加物的乳状液之所以不稳定，可归之于扩散。

§ 5.21. W/O 乳状液的絮凝　虽然水在油中乳状液的破乳有很大实际意义，但对此问题的基础方面很少注意。Albers 和 Overbeek[91]曾研究过这类体系中絮凝和双电层电势的关系。

虽然他们在一有关的研究中证实水在油中乳状液有 zeta-电势，但却认为此电势无稳定作用(参看 § 4.26)。下述理论考虑支持此结论。

在水是连续相的乳状液中，双电层厚度 κ^{-1}一般为 10^{-3}—10^{-4} 微米，所以只在短程内有电的相互作用。在距离为双电层厚度的几倍时，液珠的势能基本为 0；结果，液珠必须克服全部势垒才能絮凝。反之，在油相连续的体系中，扩散层厚度可达几个微米；换言之，与较浓乳状液的液珠间距离同数量级。

这意味着，与相距无限远相比，两邻近液珠间已有势能。因此，它们之间的势垒就降低了。我们不能只考虑相邻两液珠的相互作用，还必须考虑周围其他液珠的影响，这样，势垒将进一步降低。

虽然问题极困难，但 Albers 和 Overbeek 却已得出一个液珠与其周围液珠间的排斥势的公式。他们考虑一半径为 a 的液珠在一半径为 R_1 的球中，液珠与球中心的距离为 q，此液珠与其在球表面上的 12 个最邻近的液珠的排斥势为：

$$V_R=6\epsilon\psi_0^2a^2e^{2\kappa a}\frac{e^{-\kappa R_1}}{\kappa R_1}\frac{e^{\kappa q}-e^{-\kappa q}}{q} \tag{5.48}$$

其中 ϵ 是介质的介电常数，ψ_0 是液珠的表面电势。

在导出式（5.48）时，对 12 个近邻的位置没有其他任何限制（除了球半径 R_1 的限制外）。但是如果发生碰撞，产生絮凝，则十二个中至少有一个必须与中心液珠接近。考虑了这一点，式(5.48)变为

$$V_R=\epsilon\psi_0^2a^2e^{2\kappa a}\left[\frac{e^{-\kappa(R_1-q)}}{R_1-q}+\frac{6}{\kappa R_1q}\left\{e^{-\kappa\sqrt{R_1^2+q^2-5R_1q/3}}-e^{-\kappa(R_1+q)}\right\}\right] \tag{5.49}$$

再自中心液珠对全距离积分，此液珠与所有其他液珠的相互作用可表示为

$$V_R=\epsilon\psi_0^2a^2e^{2\kappa a}\left[8.88\frac{1.3\kappa R_1+1}{\kappa^3R_1^3}e^{-1.3\kappa R_1}\frac{e^{\kappa q}-e^{-\kappa q}}{q}+\underline{\underline{\frac{e^{-\kappa(R_1-q)}}{R_1-q}}}-\frac{6}{\kappa R_1q}\left\{e^{-\kappa(R_1+q)}-e^{-\kappa\sqrt{R_1^2+q^2-5R_1q/3}}\right\}\right] \tag{5.50}$$

在多数情况下，只有括弧中划线的项是重要的（它相应于能与其发生絮凝的、最邻近液珠间的相互作用）。

图 5-28 是半径为 1 微米的液珠在浓乳状液中絮凝时，势垒降低的百分数随分散相体积和双电层厚度的变化。应当指出，当 $\kappa=$

0.1 微米$^{-1}$时，即使浓度很小，影响也是显著的；而在分出的层中，浓度高达 $\phi=0.74$，影响必然极大。

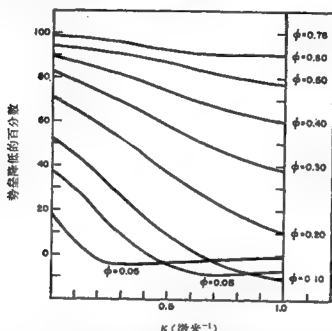


图 5-28 浓 W/O 型乳状液絮凝时势垒的降低与相体积 ϕ 和双电层厚度的倒数 κ 的关系

势垒降低以无限稀释的乳状液的能垒百分数表示。液珠半径取为 1 微米[91]。

Albers 和 Overbeek 还证明，使液珠一个压一个的重力效应可以很大，在浓度适中的 O/W 型乳状液中即足以克服双电层的排斥而导致絮凝。例如，曾经计算过，对于苯在水中的乳状液，只要有几个到几百个液珠垒起来，此效应即很明显。甚至即使分散相在连续相中均匀分布，容器底部的液珠也会被迫絮凝。

参 考 文 献

1. Stokes, G. G., *Trans. Cambridge Phil. Soc.* **9**, (1851).
2. Rybczynski, W., *Bull. Acad. Sci. Cracovie* **1911**, 40.
3. Hadamard, J., *Compt. rend.* **154**, 1735 (1911).
4. Levich, V. G., "Physicochemical Hydrodynamics," pp. 402–404, New York, Prentice-Hall, Inc., 1962.
5. Frumkin, A. N. and Levich, V. G., *Zhur. fiz. khim.* **21**, 1183 (1947); Levich, V. G., *op. cit.*, pp. 409–429.
6. Neogy, R. K. and Ghosh, B. N., *J. Indian Chem. Soc.* **30**, 113 (1953).
7. Knoechel, E. L. and Wurster, D. E., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **48**, 1 (1959).
8. Foernzler, E. C., Martin, A. N., and Banker, G. S., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **49**, 249 (1960).
9. Greenwald, H. L., *J. Soc. Cosmetic Chem.* **6**, 164 (1955).
10. Weiser, H. B., "Colloid Chemistry," p. 202, New York, John Wiley & Sons, 1953.
11. Dombrowsky, A., *Kolloid-Z.* **95**, 286 (1941).
12. Clayton, W., "Theory of Emulsions," 4th Ed., pp. 435–439, Philadelphia, The Blakiston Co., 1943.
13. Stevens, H. P. and Stevens, W. H., in "Emulsion Technology," 2nd Ed., p. 242, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1946.
14. Baker, H. C., *Trans. Inst. Rubber Ind.* 13, 70 (1937).
15. Van Gils, G. E. and Kraay, G. M., in Kraemer, E. O. (ed.), "Advances in Colloid Science," **1**, pp. 247–268, New York, Interscience Publishers, Inc., 1942.
16. Howland, L. H. and Nisonoff, A., *Ind. Eng. Chem.* **46**, 2580 (1954).
17. Cockbain, E. G., *Trans. Faraday Soc.* **48**, 185 (1952).
18. Alsop, W. G. and Percy, J. H., *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc.*, No. 4, p. 24 (1945).
19. Sherman, P., *Research* (London) **8**, 396 (1955).
20. Becher, P., *J. Soc. Cosmetic Chem.* **9**, 141 (1958).
21. Davies, J. T., *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 3rd*, Cologne, 1960, **2**, 585–594.
22. Clowes, G. H. A., *J. Phys. Chem.* **20**, 407 (1916).
23. Sutheim, G. M., "Introduction to Emulsions," p. 132, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1946.
24. Schulman, J. H. and Cockbain, E. G., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 661 (1940).
25. Kremann, R., Griengl, F., and Scheiner, H., *Kolloid-Z.* **62**, 61 (1933).
26. Wellman, V. E. and Tartar, H. V., *J. Phys. Chem.* **34**, 379 (1930).
27. Rebinder, P. A., Gol'denberg, N. L., and Ab, G. A., *Kolloid. Zhur.* **9**, 67 (1947); *C.A.* **41**, 4352*f*.
28. Isemura, T. and Kimura, Y., *Mem. Inst. Sci. Ind. Research Osaka Univ.* **6**, 104, (1948); *C.A.* **45**, 7508*c*.
29. Bhatnagar, S. S., *J. Chem. Soc. (London)* **117**, 542 (1920).
30. King, A. and Wrzeszinski, G. W., *Trans. Faraday Soc.* **35**, 741 (1939).
31. Corran, J. W., in "Emulsion Technology," 2nd Ed., pp. 176–192, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1946.
32. Salisbury, R., Leuallen, E. E., Chavkin, L. T., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **43**, 117 (1954).
33. Pickthall, J., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **27**, 1270 (1954).
34. Kremnev, L. Ya. and Kuibina, N. I., *Kolloidn. Zhur.* **17**, 31 (1955).
35. Kremnev, L. Ya., *Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavedenii, Pishchevaya Tekhnol.* **1958**, No. 4, 108; *C.A.* **53**, 16645*e*.
36. Seifriz, W., *J. Phys. Chem.* **29**, 745 (1925).
37. Lawrence, A. S. C., *Chem. and Ind.* **1948**, 615.
38. Van den Tempel, M., *Rec. trav. chim.* **72**, 433 (1953).
39. Van den Temple, M., "Stability of Oil-in-Water Emulsions," pp. 34–45, Delft, Rubber-Stichting (Comm. No. 225), 1953.
40. Smoluchowski, M. v., *Physik. Z.* **17**, 557, 583 (1916).
41. Lawrence, A. S. C. and Mills, O. S., *Disc. Faraday Soc.* **18**, 98 (1954).

42. King, A. and Mukherjee, L., *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **58**, 243 (1939); **59**, 185 (1940).
43. Kharin, S. E., *Vestsi Akad. Nauk. Belarus. S.S.R., Ser. Fiz.-Tekh. Nauk* **1956**, No. 3, 47; *C.A.* **51**, 13521g.
44. Kraemer, E. O. and Stamm, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 2716 (1924).
45. Osipow, L., Birsan, S., and Snell, F. D., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **34**, 34 (1957).
46. Higuchi, W., Okada, R., and Lemberger, A. P., *J. Pharm Sci* **51**, 683 (1962).
47. Brady, G., Mandelkorn, L., and Winkler, C. A., *Can. J. Chem.*, 31, 55 (1953).
48. Jellinek, H. H. A. and Anson, H. A., *J. Soc. Chem. Ind.* **69**, 229 (1950).
49. Van den Tempel, M., *Rec trav. chim.* **72**, 442 (1953).
50. McBain, J. W., "Colloid Science," p. 177, Boston, D. C. Heath & Co., 1950.
51. Müller, H., *Kolloidchem. Beih.* **26**, 257 (1928).
52. Van den Tempel, M., *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd*, London, 1957, **1**, 439–446; *5th Colloq. Groupes Recherches Produits Superficiellment Actifs*, **1959**, 191–198.
53. Martin, A. R. and Hermann, R. N., *Trans. Faraday Soc.* **37**, 30 (1941).
54. Neiman, R. E., Lyashenko, O. A., Kirdeeva, A. P., Egorov, A. K., and Kisleva, O. G., *Kolloidn. Zhur.* **23**, 732 (1962); *C.A.* **56**, 14955g.
55. Wiley, R. M., *J. Colloid Sci.* **9**, 427 (1954).
56. Hardy, W. B., *Colloid Symposium Monograph* **VI**, **8** (1928).
57. Pickering, S. U., *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, 2001.
58. Bennister, H. L., King, A., and Thomas, R. K., *J. Soc. Chem. Ind.* **59**, 185 (1940).
59. I am indebted to L. Shedlovsky for pointing out this possibility.
60. Gillespie, T., *J. Phys. Chem.* **62**, 1303 (1958).
61. Van den Tempel, M., *J. Colloid Sci.* **13**, 125 (1958).
62. Cockbain, E. G. and McRoberts, T. S., *J Colloid Sci.* **8**, 440 (1953).
63. Gillespie, T. and Rideal, E. K., *Trans. Faraday Soc.* **52**, 173 (1956).
64. Elton, G. A. H. and Picknett, R. G., *Proc. Intern Congr. Surface Activity, 2nd*, London, 1957, **1**, 288–294.
65. Nielsen, L. E., Wall, R., and Adams, G., *J. Colloid Sci* **13**, **441** (1958).
66. Charles, G. E. and Mason, S. G., *J Colloid Sci.* **15**, 236 (1960).
67. Chappelear, D. C., *J. Colloid Sci.* **16**, 186 (1961).
68. Princen, H. M., *J. Colloid Sci.* **18**, 178 (1963).
69. Bashforth, F. and Adams, J. C., "An Attempt to Test the Theories of Capillary Action," Cambridge, University Press, 1883; cf. also Adam, N. K., "The Physics and Chemistry of Surfaces," 3rd Ed., pp. 365–369, London, Oxford University Press, 1941.
70. Reynolds, O., *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **A177**, 157 (1886).
71. Derjaguin, B. V. and Kussakov, M., *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **10**, 25 (1939).
72. Frankel, S. P. and Mysels, K. J., *J. Phys. Chem* **66**, 190 (1962).
73. Allan, R. S., Charles, G. E., and Mason, S. G., *J. Colloid Sci* **16**, 150 (1961).
74. Dupré, A., "Théorie Méchanique de la Chaleur," p. 350, Paris, Gauthier-Villars, 1869.
75. Charles, G. E. and Mason, S. G., *J. Colloid Sci.* **15**, 105 (1960).
76. Jeffreys, G. V. and Hawksley, J. L., *J. Appl. Chem.* **12**, 329 (1962).
77. Sternling, C. V. and Scriven, L. E., *A.I.Ch.E. Journal* **5**, 514 (1959); *Nature* **187**, 186 (1960).
78. Lang, S. B., *U. S. At. Energy Comm.*, **UCRL-10097**, 1962.
79. Ben'kovskii, V. G., *Neftanyoe Khoz.* **24**, 42 (1946); *C.A.* **41**, 6391d.
80. Levius, H. P. and Drommond, F. G., *J. Pharm Pharmacol.* **5**, 743, 755 (1953).
81. Buzagh, A. and Rohrsetzer, S., *Kolloid-Z.* **176**, 9 (1961).
82. Borisikhina, V. I., Skrylev, L. D., and Mokrushin, S. G., *Kolloidn. Zhur.* **23**, 669 (1961); *C.A.* **56**, 13571c, *Zh. Prikladу Khim.* **35**, 2563 (1962); *C.A.* **58**, 7393c.
83. Beaver, C. E., *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs* **42**, 257 (1946).
84. Magaril, R. Z., *Novosti Neft. i Gaz. Tekhn., Neftepererabotka i Neftekhim.* **1961**, No. 6, 16; *C.A* **58**, 2866b.
85. Heller, J. H., Wilkins, D. J., and Freeborn, J. F., *Nature* **197**, 997 (1963).
86. Allan, R. S. and Mason, S. G., *Trans. Faraday Soc.* **57**, 2027 (1961).
87. Allan, R. S. and Mason, S. G., *J. Colloid Sci.* **17**, 383 (1962).
88. Morse, P. M. and Feshback, H., "Methods of Theoretical Physics," p. 1298, New York, McGraw-Hill Book Co., 1953.
89. Sartor, J. D., *RAND Corp Publication* P-1824 (1954).
90. Higuchi, W. I. and Misra, J., *J. Pharm. Sci.* **51**, 459 (1962).
91. Albers, W. and Overbeek, J. Th. G., *J. Colloid Sci.* **14**, 510 (1959).

第六章　乳化剂的化学

自前几章的讨论就可以很明显地看出，无论从哪一个角度考虑乳状液的稳定性问题，乳化剂的作用皆是极其重要的．因此用些篇幅来叙述乳化剂的化学是有必要的．在不久之前，市场上只有很少的几种乳化剂；现在要想详细叙述，就非另写一本书不可．

因为篇幅所限，此章的前半只能对于乳化剂的化学作简短的叙述，后半是对于乳化剂效率的评论．

乳化剂的分类

为讨论便利，我们将乳化剂分为几类．这种分类可能有些武断，甚至可能将它们之间的某些关系反而弄得不清楚了，但是总起来说，却是利多于弊．

我们可以简单地将乳化剂分为三大类：

1．表面活性物；

2．天然产物；

3．固体粉末．

这种分类并不严格．例如无论根据何种定义，许多天然产物皆是表面活性物．虽然如此，这样分类仍有其方便之处，倘若我们将第一类理解为人工合成的化合物，而将藻朊酸盐、纤维衍生物、树胶、脂类、甾类等等划入第二类．第三类不需要任何解释．

§ 6.1．表面活性物的分类　表面活性物可能是工业中的主要乳化剂，至少按重量计算是如此的．为了表示乳状液的配方可以是多种多样的，我们将这一大类再分为几小类．下面的所采用的是 Schwartz 和 Perry[1] 根据分子中亲水功能团的分类．

Ⅰ. 负离子型的

A 羧酸类

1. 羧基直接与憎水基团相联；

2. 羧基与憎水基团之间尚有其他键。

B. 硫酸酯类

1. 硫酸根直接与憎水基团相联；

2. 硫酸根与憎水基团之间尚有其他键。

C. 烷基磺酸类

1. 磺酸根直接与憎水基团相联；

2. 磺酸根与憎水基团之间尚有其他键。

D. 烷基芳香磺酸类

1. 憎水基团直接与磺化芳香核相联；

2. 憎水基团与磺化芳香核之间尚有其他键。

E. 其他负离子亲水基团

1. 磷酸盐与膦酸类；

2. 过硫酸盐，硫代硫酸盐；

3. 磺酰胺类；

4. 氨基磺酸类。

Ⅱ. 正离子型的

A. 胺盐类(伯，仲，叔)

1. 氨基直接与憎水基团相联；

2. 氨基与憎水基团之间尚有其他键。

B. 四铵化合物

1. N 直接与亲水基团相联；

2. N 与亲水基团之间尚有其他键。

C 其他含 N 碱类

1. 非四铵碱类[如胍，硫代硫脲盐 (thiuronium salts)等]；

2. 四碱类.

D. 不含 N 的碱类

1. 磷化合物；

2. 硫化合物.

Ⅲ. 非 离 子 型

A. 醚与加溶基团相联;

B. 酯与加溶基团相联;

C. 酰胺与加溶基团相联;

D. 其他基团与加溶基团相联;

E. 数种基团与加溶基团相联.

Ⅳ. 两 性 的

A. 氨基和羧基.

1. 非四元的;

2. 四元的.

B. 氨基硫酸酯.

1. 非四元的;

2. 四元的.

C. 氨基烷基磺酸;

D. 氨基芳香磺酸;

E. 其他含酸、碱基团的化合物.

Ⅴ. 不溶于水的乳化剂

A. 离子性的亲水基团.

B. 非离子性的亲水基团.

也许没有指出的必要，我们将乳化剂分为正离子型或负离子型的根据是活性离子的性质. 在上面的类型中有些可以分得再细一些. 对此有兴趣者有参考 Schwartz-Perry[1]或 Sisley-Wood[2].

为了使上面的分类能充分发挥作用，我们还应当知道与它们相符的憎水基团，至少是最重要的那几个. 关于这些 Schwartz-Perry 书中亦有记载[3],兹将其总结如下:

1. 自天然脂肪酸得来的含 8—18 个碳原子的直链烷基.

2. 含 3—8 个碳原子的烷基常和芳香核如苯、萘等联在一起以成一个憎水基团(这些低碳烷基本身也有憎水性).

3. 丙烯、异丁烯及戊烯和己烯的某些同分异构体很容易轻度

聚合成带支链的含 8—20 个碳的单烯烃．这些化合物能与苯缩合成烷基芳香憎水基团．

4．有许多化学反应能将含 8—20 或更多碳原子的石油烃(如煤油,轻油,石蜡等馏分)变成憎水基团．

5．某些石油中的环烷酸本身皆有表面活性,但是它们也可以是憎水基团的原料．

6．自 Fischer-Tropsch 或其他方法所得的高级醇及烃类．

7．和天然脂肪酸一样,松脂酸也可作憎水基团的原料．

8．萜类和萜醇类能与芳香核联合以成憎水基团．

§ 6.2．其他类型乳化剂的分类 不幸得很,我们不能将其他两大类乳化剂也象对表面活性剂那样有系统地分类．前已指出,第二大类乳化剂的主要类型是藻朊酸盐、纤维衍生物、水溶胶类、脂类、甾类等等*．至于固体粉末,我们知道任何固体,只要其溶度够小,颗粒够细,就可以作乳化剂．现时使用的仅有有限的几种．

最近致力于寻求一种线性十进位符号来描述表面活性剂的结构,若能成功,此种符号对于使用穿孔卡片（以及其他可用的计算机技术）来作此类化合物之分类及了解其性质与应用就更方便了[4]。

负离子性的表面活性乳化剂

自上节比较详细的分类可见有很多化合物皆可以算是表面活性乳化剂，而实际在这样多的表面活性物之中作为乳化剂使用的却是很有限的．所以如此者是因为我们还须考虑经济、来源和效率．换言之,并非每一个表面活性化合物皆是好乳化剂,虽然它能够降低界面张力．

在另一方面,我们也不能否认，在合适的情况下，任何表面活性物质皆能使乳状液稳定．在下面我们主要讨论最常用为乳化剂

* 脂类和甾类可以很正当地归入表面活性物中的 VB 类．

的表面活性物，不过有时为说明某些概念，我们也讨论一些不重要甚至无用的化合物。

§ 6.3. 皂类(IA_1类) 最老而且无疑地最为人们所熟悉的负离子型乳化剂可能是皂类。皂类是长链脂肪酸的盐。这些酸以甘油三酸酯的形式存在于天然脂肪或油中。乳化用的皂可自天然油中得之。如此得来之皂是几种脂肪酸盐的混合物，其性质将随所用的脂肪或油而异[5]。

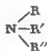
最常用的混合酸是自牛油、椰子油、棕榈油等得来的。利用过滤或压榨可将自牛油得来的混合酸部分分离为“红油”(主要是油酸)及市场上所谓之“硬脂酸”。根据分出油酸的多少，此种硬脂酸有一压、二压、三压三个牌号。这种硬脂酸实际是十六酸和十八酸的混合物。

其他纯度不一的单一酸也是常用的，其中自椰子油得来的十二酸可能是最常见的。

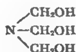
制备 O/W 型乳状液时所用者主要是这些酸的钠盐，用钾盐时则很少。前已指出，高价金属的皂利于 W/O 乳状液之形成，而实际有时也的确是为此用的。不过单独使用时此种皂的效率不高，故常与其他乳化剂合用。

钠皂的溶液是碱性的，其 pH 约为 10。因此只有对于不怕高 pH 的乳状液，它们才有用。对于必须维持在低 pH 的体系，最常用的是胺皂。此种皂可在低 pH(约为 8.0)使用，而且有时还有其他优点(§ 8.7)。

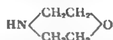
胺皂是各种取代胺的盐。这些胺的一般分子式是



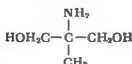
R, R′, R″可能是氢或各种有机基团。制备乳化剂最常用的是三乙醇胺：



也有用环状胺的，其中最重要的是对氧氮己环：



结构更复杂的胺也可以用，如 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇：



有些乳状液，如地板蜡等等，用后即破坏，并且不希望将其再行乳化．制备此种乳状液时胺皂最合适．至于选择哪一个胺就要看它在使用情形下的挥发性了．

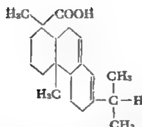
所有的氨基化合物皆能与脂肪酸成取代铵盐，如十八酸三乙醇铵．但是使用之时并不直接用此种铵盐，而是使定量之胺在体系中直接与脂肪酸化合(§7.1)．

钠皂与胺皂皆是很常用的 O/W 乳化剂，因为它们全比较便宜，而且效率相当高．它们的缺点是对于硬水敏感，因其能成钙皂．这就可以使乳状液变型或破坏．这类乳化剂称为钙-敏乳化剂．有些乳状液，如杀虫剂等等，皆是在使用前临时配制的，而配制之时又总是用硬水．对于此种乳状液不能用这类钙-敏乳化剂．

不言而喻，配制此种乳状液时必须有软水的来源，或用蒸馏、去钙、或加磷酸盐及螯合剂(如 EDTA* 之衍生物)等先将水软化(Goodyear 和 Hathorne[6]曾研究过螯合剂在化妆品乳状液中的应用)．这些方法虽然解决了硬水的问题，但是不经济，因此人工合成不怕钙的乳化剂数目日益增长．

§ 6.4. 其他脂肪酸皂　制皂时除了来自天然脂或油类的直链脂肪酸外，亦可以用其他来源的羧基酸，例如松香中之松香酸：

* 乙二胺四乙酸——译者注．



虽然松香中尚有其他酸，但它们是松香酸的异构体．这些酸的钠盐具有脂肪酸皂的许多缺点．但是可用加氢，去氢或聚合等反应处理松香，所得的松香酸衍生物常常有比原酸优越的性质[7]．

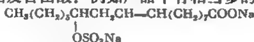
羧酸的另一个来源是松浆油*．这是硫酸制木浆法的副产品，其中含脂肪酸及树脂酸．虽然原油既黑且臭，但精炼之后即大不相同了．

有些石油中有所谓之环烷酸，可用碱提取之．也像松浆油那样，原料黑臭，但可精炼．此种酸的一个主要用途是制成重金属的盐以作油漆的催干剂．Levinson 和 Minich[8]发现，严格精炼之后这些酸的钠、钾、乙醇胺的皂有很好的乳化性能．

胆酸也是很好的乳化剂，但是将它们当作天然的乳化剂似乎更恰当一些．

§ 6.5．油类的硫酸酯(IA_1, IB_1 类) 第一次制得的不很怕钙的乳化剂可能是在 1875 年左右出现的"土耳其红油"(所以得此名是因为用茜草根染"土耳其红"色时它起重要作用)．此物是用硫酸处理蓖麻油然后将其中和成钠盐而得来的．此过程的主要反应是硫酸与甘油三酸酯中蓖酸的 OH 化合．

但是反应不止于此，还可有双键之硫酸化及三酸脂之水解成二酸酯，一酸酯及自由酸．例如产品中有相当多的硫酸化蓖酸盐：



Burton 和 Robertshaw[9]及 Rueggeberg 和 Sauls[10]皆曾详细研究过这个过程的反应．在讨论土耳其红油制备时，Glicher[11]将下面

* Tall oil 俗译为"塔油"或"落油"．Tall 是瑞典文的松树．Tall oil 是用松木制纸浆时的副产品，故将其译为松浆油——译者注．

各物列为可能产物：

（1）未化合的蓖麻油；

（2）自由的蓖酸；

（3）二羟基十八酸；

（4）各酸的硫酸酯；

（5）下列型式的蓖酸聚合体：$C_{17}H_{32}COC_{17}H_{32}COOH$.

虽然土耳其红油对于钙没有普通皂类那样敏感，但是在这方面仍有问题.

不饱和酸之硫酸化也可在双键处发生，如硫酸化的橄榄油、牛脚油(neatsfoot oil)等等. 虽然硫酸化油类现已不是最重要的乳化剂，但为特殊用途每年仍有大量生产. 关于此种化合物的制备，Trask[12]曾有一篇评论.

§ 6.6. IA_2类化合物 增加分子中亲水基团的数目可以增加羧基表面活性物对硬水的使用价值. 为达到此目的，我们可以用有极性或亲水性的基团将憎水基团与羧基联上.

现时所知的此种化合物很多，其中的亲水键可以是酸酰胺类、磺酰胺类或酯类等. 作为乳化剂，多数此种化合物的价值是有限的，但是有一类叫作Lamepons的却很重要. 此类的中间键是酸酰胺型的. 它们的制法是水解废蛋白质(如皮屑等等)以得混合氨基酸及低级肽，然后使其与所要的脂肪酰氯缩合.

§ 6.7. 硫酸化醇类(IB_1类) 这种极重要的表面活性剂是在三十年代出现的. 它们可能是不十分怕钙的活性剂之最初重要来源*. 此类化合物的一个典型是十二醇硫酸钠



$$C_{11}H_{23}CH_2OSO_3Na$$

这些醇是从还原天然脂肪，如椰子油，棕榈油等的相应酸得来的. 近来有自动物油中取得醇类以制硫酸酯者. 此种醇的链比自植物油制出者长，其衍生物的溶度也小得多. 但是它们很便宜，故此可

* 对这类化合物，也可以说对所有的负离子性的合成洗涤剂，"不怕钙"三字只应理解为它们在硬水中不为Ca、Mg等所沉淀. 但是它们却的确与Ca、Mg化合， 而这些盐的乳化性能与Na盐不同. 因此用硬水制乳状液时，对于乳化剂的选择仍须十分谨慎.

能很有前途.

在硫酸化之前，可使醇与一个或几个环氧乙烷缩合以改变其亲水基团的性质. 如此可得烷基聚氧乙烯基硫酸盐，如

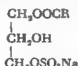


其中之 n 一般是自 1 至 5. 对于自动物油得来的原料，环氧乙烷的处理可以增加其溶度，但不很增加成本，因此就推广了其使用范围。

其他来源的醇类，如松香醇、氢化松香醇、环烷醇、自 Fischer-Tropsch 合成得的高级醇等等，也皆可以硫酸化；它们也有些用途.

烯类的硫酸化也可得同类的化合物，不过硫酸根不在末端. 例如自十六烯-1 可得十六烷基-2-硫酸. 为取得此种烯类可将石蜡在高温裂化，然后再分馏之。

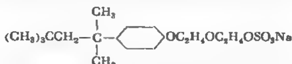
§ 6.8. 硫酸化醇类(IB_2 类) 严格说来，上节所说用环氧乙烷改进过的硫酸化醇类应属于 IB_2 类，在下面还要提到类似的化合物. 但是这类中最重要的是甘油一酸酯，如



制备此种化合物的方法很多. 现时最通用的是连续操作法. 此法是将椰子油的甘油三酸酯、甘油及硫酸配成合适成分，使其一步反应。

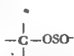
脂肪酸酰胺基一乙醇硫酸盐，如 $RCONHC_2H_4OSO_3Na$，虽然作洗涤剂用更好，但有时也当作乳化剂用. 自蓖麻油的脂肪酸得来的此种硫酸盐就是很好的乳化剂。

上节已经提过引入环氧乙烷可以改变硫酸盐的性质. 根据其他憎水基团所得的类似化合物也可能是极有用的乳化剂. 例如

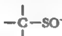


就是一个很好的表面活性剂. 此类的商品名称是 Triton.

§ 6.9. 烷基磺酸盐(IC_1 类) 上几节所说的硫酸盐之特点是 S 通过 O 和 C 联上的：



另有一类化合物，其 S 是直接和 C 联上的，如



此种叫作磺酸盐，其中包括一类极其重要的乳化剂。

关于纯的直链磺酸盐（含 8—18 C 的）之性质，Reed 和 Tartar[13]曾作过扼要的叙述。生产此种活性剂有许多方法，最主要的是用 Reed 反应[14]。此反应的总结果是



$$RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl$$

将硫酰氯水解即得磺酸及其盐。短波的可见光对此反应有活化作用。

一种与此同类型的乳化剂是炼油副产品的石油磺酸盐。在不久以前，此物还被看成是无价值的废物。

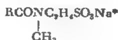
§ 6.10. 烷基磺酸盐(IC_2 类) 一类用途更广的乳化剂是在磺酸根与憎水基团之间插入一个中间键的化合物。此种中间键可以是酯，酰胺或醚类。属于第一种的重要例子是所谓之 Igepon 系的乳化剂，可视为羟乙磺酸 $HOC_2H_4SO_3H$ 的衍生物。以合适的脂肪酸酯化醇基，即得



$$RCOOC_2H_4SO_3Na$$

型的化合物。最常用的脂肪酸可能是油酸。中间键可以倒转过来。这样一来所得的化合物可以当作磺基乙酸 $HOOCCH_2SO_3H$ 的衍生物，即脂肪醇为此物的羧基所酯化。此类化合物价格昂贵，作为乳化剂的用途不广。

最重要的以酰胺基团为中间键的化合物可能是 N-甲基氨基乙磺酸的衍生物，如



* 此类乳化剂包括 Igepon T-33，T-43，T-51，T-73，T-77 等，其主要成分为 N-甲基-N-油酰牛磺酸钠——译者注。

其中 RCO—是脂肪酸酰基．最常用的脂肪酸也是油酸．我们可以用 H 或其他短链基团代替与 N 相联的 CH_3 以得类似的化合物．磺基丁二酸的酰胺，也是此型化合物，其中之



商品名称为 Aerosol 18，是乳液聚合中常用的乳化剂．

此类中也有与 Triton(IB_2 类)类似的化合物，如



等等．和上述本类中其他类型化合物比较，这种的优点是其中不含酯或酰胺等可被水解的基团．因此在不能使用前二种乳化剂的情形下，它们仍然可用[15]．

§ 6.11．烷基芳香磺酸盐(ID_1 及 ID_2 类) 这类与上节最后提到的化合物相似，只是其中不含醚型中间键．换言之，磺酸基直接与芳香核相联．

若烷基侧链主要是由很多烷基支链所组成的（一般由丙烯低聚形成，通过 Friedel-Crafts 反应联结到苯环上)，这种化合物就是众所熟悉的烷基芳香磺酸盐．根据用量，这可能是最好的表面活性剂．它们的主要用途是作合成洗涤剂；作为乳化剂，用途则很有限，但是烷基萘磺酸盐却是很有效和很常用的乳化剂．

在专利文献[16]中烷基芳香磺酸盐的变种很多，但大多数却买不到，当作乳化剂使用，价值也不大．

§ 6.12．磷酸盐(IE_1 类) 此种类型的负离子性表面活性剂为短链脂肪醇部分酯化的复杂磷酸盐，其商品名为 Victawet．最近生产出的聚氧乙烯化脂肪醇的磷酸酯，名为 Gafac，有单酯及双酯的形式，例如



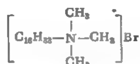
n为每个脂肪醇分子所结合的环氧乙烷数，M为某种一价正离子.

正离子性的表面活性乳化剂

此类表面活性剂的共同特点是其憎水基团是正离子. 它们主要是胺类或四铵盐. 虽然作为一个类型的化合物和其乳化能力皆久为人们所知道，但直到最近只有很小一部分被用来作乳化剂. 近年来它们不怕硬水或酸性的优点渐渐使其得到广泛应用. 使用最多的可能是制备化妆品，特别是长久与皮肤接触的乳状液.

§ 6.13. 胺盐 (IIA 类) 及季铵盐 (IIB 类) 虽然铵盐，如氯化十八烷基铵 $C_{18}H_{37}NH_3Cl$ 等，有些很有意思的用途，但对于乳状液的价值却是很有限的. 一般地说，伯胺、仲胺和叔胺的用处皆不大，因其太不溶解. 在 pH 低于 7 的体系中，它们还有些用处，特别是它们的乙酸盐.

但是所谓之季铵盐在酸性及碱性溶液中皆相当溶解. 此种化合物，如：



$$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_{16}H_{33}-N-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}\right]Br$$

等，是将烷基卤化物或硫酸酯加于叔胺以制得的. 一种更复杂的类型，如 $RCONHC_2H_4N(C_2H_5)_2$，是自叔胺的季胺化，如用脂肪酰氯酰化不对称的二烷基乙二胺，而得来的. 在乳液聚合中常用此种乳化剂.

许多季铵盐皆有杀菌作用，因此有时用之能收一石二鸟之效. 关于脂肪胺及胺盐的制备，Schwartz-Perry[16] 有简要的叙述*.

---

* 更详细的讨论可参考 Jungermann 编的«Cationic Surfactants»,1970——译者注。

非离子性的表面活性乳化剂

这是现时最大的也是发展最快的一类乳化剂. 因其无离子性,故不怕硬水也不受 pH 的限制. 不但如此，这些分子中的亲水及憎水部分的效能常常可以用化学方法改变之，故此为某种用途我们可以特别"定做"最合适的乳化剂. 关于此点在本章后面还要讨论(§6.28). 我们的分类表指示(§6.1)，叙述这些化合物时最方便的是根据憎水与亲水基团中间的键.

§ 6.14. 醚键型(III A 类) 最重要的此类化合物是由含OH基的憎水化合物（如醇或酚）与环氧乙烷或环氧丙烷反应而制得的. 这是一个聚合反应. 我们可以任意加入多少环氧乙烷或丙烷. 显然的，对于某一憎水基团，产物的溶度与表面活性皆要受加入的环氧乙烷数目很大影响. 事实证明，它们对于某种类型乳状液的稳定作用与环氧乙烷和憎水基团的相对量有很大的关系(§ 6.26).

因其是聚合产物，故此一种名义上是 n 个环氧乙烷对一个憎水基团的化合物,实际可以有一系列的环氧乙烷数目,不过其分配的高峰是在 n 而已[17]. 此分配的形式为制备的方式所控制. 因此两个厂家的出品,虽然标签上的 n 相同,其性质可能很不一样;即使是同一厂的两次出品也可以不同. 虽然制备乳状液需要这样严的规格时候并不很多，但是仍应注意同牌号的商品有不同的可能(不但对此类东西应当如此,凡是用聚合醚类的乳化剂时皆应如此).

脂肪醇(如油醇)与 6—8 个环氧乙烷反应可得有用的化合物，但此类化合物中之环氧乙烷数目有达 30 左右者. 另一类重要化合物是用烷基酚如壬基或辛基苯酚制备的. 因为烷基和 OH 是对位的,故此这类化合物是



型的。在此种化合物中，苯环的效应和4碳直链基团相近，故此上分子中的憎水部分约和自十二醇所得者相当。

上已指出，环氧丙烷基团加入适当的憎水物中也有加溶作用。但环氧丙烷本身能聚合至相当高的程度，故所得之二羟基醚-醇是相当憎水的。将环氧乙烷加到一或两个末端基团，皆可得有价值的乳化剂。这些化合物实际是高聚物，市场上商品的分子量可自2500至约7500。即使是最高分子量的，也相当溶于水。此种化合物叫作整体共聚物(block co-polymer)[18]。

环氧乙烷与—SH的反应和与—OH的反应一样容易，因此在这类反应中可用硫醇代替醇。此种化合物与一般醚类的聚氧乙烯化合物之差别仅在于第一个醚键为硫醚；对于含有较多氧化乙烯基团的化合物，此一硫醚键之存在大概不会对表面活性有强烈影响，但所引起的某些物理性质的改变则可能是有用的[19]。应当指出，此种化合物在水中的浓度高至某程度即成凝胶，因此在有些场合中不能使用。

§ 6.15. 酯键型(III B类) 脂肪酸与多羟基醇类所成之酯是一类很有用的乳化剂，因为根据醇的性质，它们可以是很亲水或憎水的，故制备O/W或W/O型乳状液时皆可以用。一个憎水类型的例子是甘油单硬脂酸酯，如 $HOCH_2—CHOH—CH_2OOCC_{17}H_{35}$。其他脂肪酸或天然脂肪酸也能成单酯，如猪油的甘油单酯。商品中的单酯常含二酸或三酸酯，其乳化性能与后者的含量有关。它们的牌号甚多，故使用者有很大的选择自由。

乙二醇及丙二醇的单酯也是常用的乳化剂。

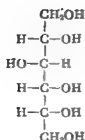
醚醇的单酸酯，如单油酸酯：



$$C_{17}H_{33}COO(CH_2CH_2O)_9H$$

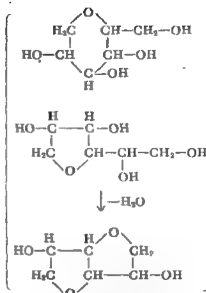
是亲水的乳化剂。直接将不同比例的环氧乙烷加于羧基中的羟基，可得类似的化合物。因为环氧乙烷的比例能影响分布曲线，故用两种不同方法所得的同类物可以有稍微不同的性质。

另一类极其有用的脂肪酸酯是山梨醇的脱水产品(这类的商品名称是Spans)。它们的制备反应如下[20]：



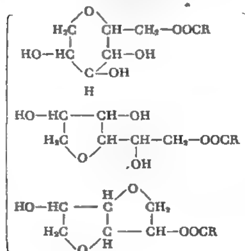
(山梨醇)





(己醣醇酐和己醣二酐类)




(Span)

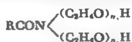
Span 为部分酯化的化合物，未酯化的羟基能与环氧乙烷反应，此种产品的商品名称是 Tweens，它们可以算是 IIIA 或 IIIB 型的。

§ 6.16. **酰胺键型(III C 类)** 另一类很有用的非离子型化合物是自醇胺，如 $HN(C_2H_4OH)_2$ 等，得来的酰胺。此类的一个典

型成员是十二酰二乙醇酰胺：



我们可以变更此种化合物中的亲水及憎水部分，因此可得各种性质的产品。一个更方便变更亲水憎水比例的方法是使未取代的酰胺与环氧乙烷化合成下型的醚-醇酰胺：



其中之 n_1 及 n_2 皆可任意改变。

§6.17. 一些新类型 近年来发展了很多新型表面活性剂[21]，在此仅介绍两类。

第一类为氟化物，在此类物质中，氟取代了分子中亲油部分碳氢链中所有或大部分氢。此类化合物之特点为其降低表面及界面张力的能力大大超过具有一般亲油基的表面活性剂。此种类型的负离子、正离子及非离子性化合物已经制出，市场上亦有不少。可惜这些商品的结构尚无报道，而且价格昂贵。后一缺点可由于此类物质在极低浓度时对一般活性剂有显著促进作用而得以补偿[22]。

第二类为具有有机硅衍生物亲油基的表面活性剂。和氟化物一样，各主要类型的衍生物已经制出，预计此类化合物将能用于硅油的乳化。

前已指出，像上面这样对于合成乳化剂的讨论只能是粗枝大叶地涉及大纲。关于详情，读者可参阅 Schwartz、Perry 和 Berch[1] 的专著，以及 Sisley[2] 及 McCutcheon[23] 的论述*。

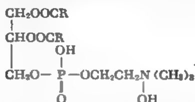
天然的乳化剂

这类乳化剂中有许多可以在前面几节中讨论。但是在某些方

* 更详细的讨论可参考 Schick 编 «Nonionic Surfactants», 1967; Schönfeldt 的 «Surface Active Ethylene Oxide Adducts» 1969; Jungermann 编 «Cationic Surfactants», 1970; 堀口博著«新界面活性剂», 1975——译者注。

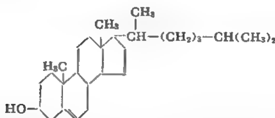
面，这类几乎总是自天然材料中提取出来的乳化剂确可以算是另一个不同的类型．单独使用时，许多此种化合物的效率是很低的，但是若与其他乳化剂合用，却可得极好的结果．因此常将它们叫作辅助乳化剂．很多此种化合物能增加乳状液的粘度，因而有抑止分层的价值，但其缺点是价昂，可被水解及对 pH 敏感．

§ 6.18．磷脂及甾类 许多动植物的油中皆有少量的磷脂及甾类．前类中的一个重要成员是卵磷脂(lecithin)



其中之 RCOO—是长链脂肪酸的残余．此物与普通脂肪相似，所不同者是它非简单的甘油三酸酯，甘油中的一个位置为取代磷酸所占．一件有意思的事实是卵磷脂中只有几种脂肪酸：十六酸，十八酸，油酸，亚油酸，花生烯酸(arachidonic acid)．蛋黄中约有10％卵磷脂；有人认为这就是蛋黄有乳化作用的原因(§8.13)．但是商业中卵磷脂的主要来源却是大豆油[24]．它是很好的 O/W 乳化剂，有很多用途．

胆甾醇是一个典型的甾类，也是蛋黄的成分，但其量少．它的结构式是



此物的主要来源是羊毛脂．自羊毛脂得来之商品可能含有二氢胆甾醇(胆甾烷醇)，脑甾醇，羊毛甾醇，二氢羊毛甾醇，羔羊毛甾醇；虽然皆名为甾醇，但后四种并非真正的甾醇，而是三萜醇类[25]．羟基虽有亲水性，但分子中仍是憎水部分占优势，故此正象我们所

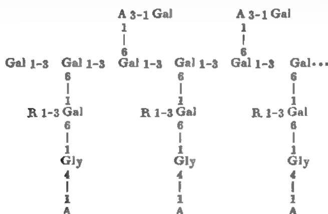
预料的，胆甾醇是 W/O 型的乳化剂．

§ 6.19. 羊毛脂 人们早就知道羊毛脂(lanolin)能稳定 W/O 乳状液．此物是从精炼羊毛蜡得来的．虽然精制过的羊毛脂中有少量的烃类，脂肪酸及醇类，但主要成分(约 96%)是酯类．这些酯是由多种饱和、未饱和及羟基酸与甾、三萜醇、及其他脂肪醇所成的．这些成分可能不全是有效的乳化剂(§ 6.34)[25]．

§ 6.20. 水溶性胶类 自古以来，人们就曾用多种来自植物的水溶性胶为 O/W 型乳化剂．它们主要是辅助乳化剂，因能增加粘度，虽然 Serallach 和 Jones[26] 曾证明此种物质能浓聚于界面成很强的膜．

这类物质中包括阿拉伯胶、黄蓍胶、刺梧桐胶、瓜(guar)* 胶等等．这些胶中有许多是自某些树木分泌物得来的．豆荚胶和瓜胶来自豆族(*Legumino sae*)种子的内乳(endosperms)．

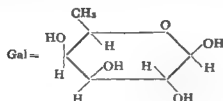
这些胶主要是由相当复杂的多糖所成的．根据 Mantell[27]，阿拉伯胶是阿拉伯酸的钙、镁、钾盐的混合物；根据 Hirst[28]，此酸是 1-*D* 六碳糖酸(glycuronic acid)，3-*D*-半乳糖(galactose)，2-*L*-阿拉伯糖(arabinose)，1-*L*-鼠李糖(rhamnose)的化合物，其结构式如下：

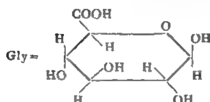


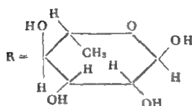
其中 Gal 代表六环半乳糖 (*D*-galactopyranose)，Gly 代表六碳糖

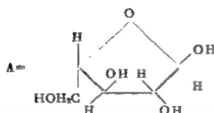
* guar 是一种豆科植物，原产于巴基斯坦，此处是俗译——译者注。

酸 (*D*-glycuronic acid), *R* 代表六环鼠李糖(*L*-ramnopyranose)，A 代表五环阿拉伯糖 (*L*-arabofuranose). 其他水溶胶的结构大约也全是这样复杂的. 其中



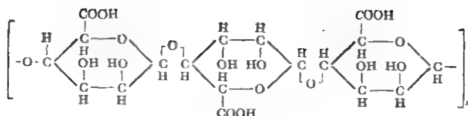






关于各胶的制备技术可参看 Mantell[27](阿拉伯胶) Goldstein[29] (刺梧桐胶), Beach[30] (黄蓍胶), Whistler[31] 及 Deuel 和 Neukom[31](瓜胶及豆荚胶).

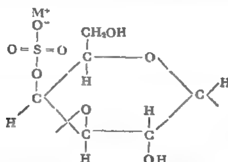
§ 6.21. 藻朊酸盐(Alginates) 这类盐是自海草得来的. 它们与上述各胶相似. 虽然此类化合物的使用已约有七十年的历史,但到近来才得到广泛的承认. 常用的有钠、钾、铵盐和丙二醇



酯等．最常用的是钠盐．

关于藻朊酸的性质及生产，可参看曾呈奎[32]，Steiner 和 Mc-Neely[33]，Black 和 Woodward[34] 及 Federici[35]．

§ 6.22. **鹿角菜胶(Carageenin)** 与藻朊酸盐相似的鹿角菜胶是自另一种海藻、鹿角菜(Irish moss)得来的．它是一种多糖硫酸酯混合盐，此多糖中有6-*D*-六环半乳糖、*L*-半乳糖单位、2-酮基葡萄糖酸单位及无还原作用的糖单位，每单位皆是一个六糖与一硫酸根．根据 Stoloff[36] 半乳糖单位的结构是



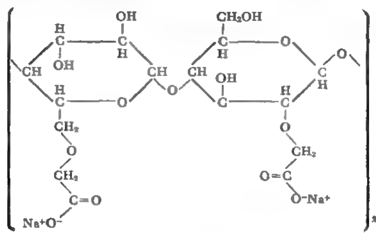
M^+ 是一个正离子．通过 1-及3-位置它们自相联结或和其他单位相联，硫酸根则在 4-位上．此高聚物的正离子皆能电离，它们的一价金属盐皆可用普通的双分解反应制备．

Serallach 和 Jones[26] 的结果指示，此种盐能成极结实的界面膜．

§ 6.23. **纤维衍生物** 自纤维可得两种与上述类似的辅助乳化剂：甲基纤维和羧甲基纤维 (CMC) (见 § 2.22 的注)．它们的主要用途是增加 O/W 乳状液中水相的粘度．例如只要有 3 % 的甲基纤维就可以将水的粘度增加一万倍，因而相应的减少了分层

速度。

甲基纤维是纤维的醚。制备之法是先使纤维在强碱中膨胀，再使其与无机酸的甲基酯化合。此种材料之使用已有五十年的历史[37]。羧甲基纤维则是近年的产物。它是用氯代乙酸钠与碱性纤维反应而得到的。一般皆用其钠盐。除了作乳状液稳定剂之外，此物还有许多其他用途。这一点自其产量之迅速增长——自1947至1955年，年产量自三百万磅增至二千七百万磅，即可看出[38]。CMC的结构是[39]



在商品中每个无水葡萄糖单位约含0.5—1.2羧甲基，其平均分子量在50,000—500,000之间。

根据它们的溶度及粘度，甲基纤维及羧甲基纤维皆有很多品种，故可在多种条件下使用。Young和Kin[37]发表过各种甲基纤维的粘度-浓度关系与其他常见的水溶性胶比较的数据。对于乳状液的制备这些数据是极有用的。

Whistler和BeMiller[40]在他们的专书中详细地讨论了工业胶的化学及其使用于乳状液的概况。

§ 6.24. 固体粉末 在多种应用中，许多固体粉末皆可作稳定乳状液之用。这些粉末包括金属的碱性盐、炭黑、二氧化硅及各种粘土(主要是蒙脱土)。所得乳状液是W/O还是O/W型的要看优先润湿固体者是油相还是水相(§ 4.28)。

乳化剂的效率

我们可以从两个不同的角度来讨论乳化剂效率这个概念．不幸在工业中主持配方者从经济方面，即从质对量的方面，常常考虑得不够．在第八章中要提到，根据具体情况，所用乳化剂的量可自1至10%，有时可高至15%．因为经济的原因，人们愿意用最便宜的乳化剂，或是在稳定性允许之下，用最少量的乳化剂．为稳定一个指定的乳状液，所需某一乳化剂的浓度可以比另一种的低得多，也就是说，前者的效率高，用比较贵但需要浓度低的可能比用便宜的乳化剂好．

第二个是化学方面．此问题包括如何为一个指定体系选择合适的乳化剂，及外界条件对我们的选择有何影响．下面所说的就是各种选择方法．

§ 6.25．乳化效率与"平衡"分子 自1933年起在许多专利中就有"平衡"的乳化剂之概念存在．Clayton[41]曾唤起我们对此概念之注意，即注意相对的亲水或亲油性质对于分子的表面活性之影响．例如比较 $C_{16}H_{33}OH$ 与 $C_{16}H_{33}OSO_3H$ 对人造奶油的反溅作用时，—OH基的亲水性完全为憎水基团所抵消，而 $—HSO_4$ 基的亲水性则强到足以使其表现出表面活性．在指定的同系物中必有一个化合物的亲水和亲油两种性质平衡得恰到好处，使其应用于某指定体系时的效率达到最高峰．

虽然这个结论是合理的，也几乎一定是正确的，但却只是定性的．近年来在这方面的工作者提出了几种方案，企图使此概念定量化．下面所要讨论的就是几种最常用的方案．

§ 6.26．HLB(油-水账)法 最成功的方案可能是Griffin[42]所提出的HLB方法(HLB代表Hydrophile-Lipophile Balance，即亲水亲油平衡)．

在此法中我们给每个表面活性剂一个数目．自此数目就可以知道它宜于作何用途．表6 1表示各种体系所要求的HLB范围．

自此表即知只有 HLB 在 4—6 的物质才适宜于作 W/O 乳化剂，只有 HLB 在 8—18 的才宜于作 O/W 乳化剂. HLB 在其他范围之内的物质虽有他种重要用途，但不适于乳化之用.

表 6-1 HLB 范围及其应用[48]

范围	应用
3—6	W/O 乳化剂
7—9	润湿剂
8—18	O/W 乳化剂
13—15	洗涤剂
15—18	加溶剂

原来测定 HLB 数值的方法需要很长很麻烦的实验[42]. 为某些类型的非离子型乳化剂，特别是脂肪醇的聚氧乙烯衍生物(IIIA 类)及多元醇(包括聚乙二醇)的脂肪酸酯(IIIB,C 类)，Griffin[43] 曾导出计算 HLB 数值的公式. 这些公式可以根据分析或组分数据以计算 HLB 值. 对多数多元醇的脂肪酸酯，可用

$$\mathrm{HLB}=20\left(1-\frac{S}{A}\right) \tag{6.1}$$

计算 HLB 的约值，其中之 S 是酯的皂化数，A 是酸的酸值. 例如一个甘油硬脂酸一酯的 $S=161$，$A=198$，则其 HLB 是 3.8.

不幸很多脂肪酸酯的皂化数不易准确测定. 松浆油、松香、蜂蜡、羊毛脂等之酯皆属于此类. 为这些东西，Griffin 用下关系：

$$\mathrm{HLB}=\frac{E+P}{5} \tag{6.2}$$

E 代表 (C_2H_4O) 的重量%，P 代表多元醇的重量%. 对于只用 C_2H_4O 为亲水部分的产品和脂肪醇与C_2H_4O的聚合体，上式简化成

$$\mathrm{HLB}=E/5 \tag{6.3}$$

对于含环氧丙烷或丁烷、氮、硫等的非离子型乳化剂，或离子型的产品，以上各公式皆不适用，而须用繁复的实验[42].

自其在水中的溶度，可得一种活性剂的 HLB 约值[44]. 自

表 6-2 自水溶度得的 HLB 约值[44]

加入水后的性质	HLB 范 围
不分散	1—4
分散的不好	3—6
激烈振荡后成乳色分散体	6—8
稳定乳色分散体	8—10
半透明至透明分散体	10—13
透明溶液	13+

Griffin 文章摘出之表 6-2 即可说明此点．虽然有例外，但可作为估计 HLB 范围的快速方法．

Griffin 曾测定或算得多种工业乳化剂的 HLB[43]．表 6-3 中按照 HLB 数目大小排列的就是他的结果．除此之外，他还指出钾、钠及三乙醇胺的油酸盐之 HLB 值是 20.0、18.0 和 12.0．油酸的 HLB 值约为 1．

§ 6.27. HLB 的理论意义 如上所述，HLB 仅为一自经验得来之量．但自 Griffin[42]首次提出此量以来，曾试图联系乳化剂的其他表面性质以至于表面活性分子之结构来阐明其理论意义[45]．

近来，此种研究颇有成效，提出了一些新的、方便的测定 HLB 的方法(参看 § 10.30-§ 10.31)．

Ross 及其同事[46]指出，乳状液稳定性与不同相间相互展开的性质有关．下面将指出，HLB 数值本身虽非乳状液稳定性的指标，但一体系的最大稳定性之条件通常是与一特定值相联系的．因此在一特定油-水体系中，展开系数之变化应是 HLB 的函数，而最大稳定性之条件应与展开系数的负值(不展开)有关 (§ 4.11)．

通过测量内相在 1%乳化剂溶液上的展开系数的实验，这些作者试图把油-水-乳化剂体系的稳定性联系起来．展开系数的定义为：

$$S_1=\gamma_{水溶液}-(\gamma_{油}+\gamma_{界面}) \qquad (6.4)$$

表 6-3　一些商品乳化剂之 HLB[48]

商品名称	化学成分	类型	HLB[1)]
Span 85	失水山梨醇三油酸酯	非离子	1.8
Arlacel 85	失水山梨醇三油酸酯	非离子	1.8
Atlas G-1706	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	2
Span 65	失水山梨醇三硬脂酸酯	非离子	2.1
Arlacel 65	失水山梨醇三硬脂酸酯	非离子	2.1
Atlas G-1050	聚氧乙烯山梨醇六硬脂酸酯	非离子	2.6
Emcol EO-50	乙二醇脂肪酸酯	非离子	2.7
Emcol ES-50	乙二醇脂肪酸酯	非离子	2.7
Atlas G-1704	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	3
Emcol PO-50	丙二醇脂肪酸酯	非离子	3.4
Atlas G-922	丙二醇单硬脂酸酯	非离子	3.4
“纯”	丙二醇单硬脂酸酯	非离子	3.4
Atlas G-2158	丙二醇单硬脂酸酯	非离子	3.4
Emcol PS-50	丙二醇脂肪酸酯	非离子	3.4
Emcol EL-50	乙二醇脂肪酸酯	非离子	3.6
Emcol PP-50	丙二醇脂肪酸酯	非离子	3.7
Arlacel C	失水山梨醇倍半油酸酯	非离子	3.7
Arlacel 83	失水山梨醇倍半油酸酯	非离子	3.7
Atlas G-2859	聚氧乙烯山梨醇 4.5 油酸酯	非离子	3.7
Atmul 67	甘油单硬脂酸酯	非离子	3.8
Atmul 84	甘油单硬脂酸酯	非离子	3.8
Tegin515	甘油单硬脂酸酯	非离子	3.8
Aldo 33	甘油单硬脂酸酯	非离子	3.8
“纯”	甘油单硬脂酸酯	非离子	3.8
Atlas G-1727	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	4
Emcol PM-50	丙二醇脂肪酸酯	非离子	4.1
Span 80	失水山梨醇单油酸酯	非离子	4.3
Arlacel 80	失水山梨醇单油酸酯	非离子	4.3
Atlas G-917	丙二醇单月桂酸酯	非离子	4.5
Atlas G-3851	丙二醇单月桂酸酯	非离子	4.5
Emcol PL-50	丙二醇脂肪酸酯	非离子	4.5

续表

商品名称	化学成分	类型	HLB[1]
Span 60	失水山梨醇单硬脂酸酯	非离子	4.7
Arlacel 60	失水山梨醇单硬脂酸酯	非离子	4.7
Atlas G-2139	二乙二醇单油酸酯	非离子	4.7
Emcol DO-50	二乙二醇脂肪酸酯	非离子	4.7
Atlas G-2146	二乙二醇单硬脂酸酯	非离子	4.7
Emcol DS-50	二乙二醇脂肪酸酯	非离子	4.7
Atlas G-1702	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	5
Emcol DP-50	二乙二醇脂肪酸酯	非离子	5.1
Aldo 28	甘油单硬脂酸酯	负离子	5.5
Tegin	甘油单硬脂酸酯	负离子	5.5
Emcol DM-50	二乙二醇脂肪酸酯	非离子	5.6
Atlas G-1725	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	6
Atlas G-2124	二乙二醇单月桂酸酯	非离子	6.1
Emcol DL-50	二乙二醇脂肪酸酯	非离子	6.1
Glaurin	二乙二醇单月桂酸酯	非离子	6.5
Span 40	失水山梨醇单棕榈酸酯	非离子	6.7
Arlacel 40	失水山梨醇单棕榈酸酯	非离子	6.7
Atlas G-2242	聚氧乙烯二油酸酯	非离子	7.5
Atlas G-2147	四乙二醇单硬脂酸酯	非离子	7.7
Atlas G-2140	四乙二醇单油酸酯	非离子	7.7
Atlas G-2800	聚氧丙烯甘露醇二油酸酯	非离子	8
Atlas G-1493	聚氧乙烯山梨醇羊毛脂油酸酯衍生物	非离子	8
Atlas G-1425	聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物	非离子	8
Atlas G-3608	聚氧丙烯硬脂酸酯	非离子	8
Span 20	失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	8.6
Arlacel 20	失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	8.6
Emulphor VN-430	聚氧乙烯脂肪酸	非离子	9
Atlas G-1734	聚氧乙烯山梨醇蜂蜡衍生物	非离子	9
Atlas G-2111	聚氧乙烯氧丙烯油酸酯	非离子	9
Atlas G-2125	四乙二醇单月桂酸酯	非离子	9.4
Brij 30	聚氧乙烯月桂醚	非离子	9.5

续表

商 品 名 称	化 学 成 分	类 型	HLB[1)
Tween 61	聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	非离子	9.6
Atlas G-2154	六乙二醇单硬脂酸酯	非离子	9.6
Tween 81	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	非离子	10.0
Atlas G-1218	混合脂肪酸和树脂酸的聚氧乙烯酯类	非离子	10.2
Atlas G-3806	聚氧乙烯十六烷基醚	非离子	10.3
Tween 65	聚氧乙烯失水山梨醇三硬脂酸酯	非离子	10.5
Atlas G-3705	聚氧乙烯月桂醚	非离子	10.8
Tween 85	聚氧乙烯失水山梨醇三油酸酯	非离子	11
Atlas G-2116	聚氧乙烯氧丙烯油酸酯	非离子	11
Atlas G-1790	聚氧乙烯羊毛脂衍生物	非离子	11
Atlas G-2142	聚氧乙烯单油酸酯	非离子	11.1
Myrj 45	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	11.1
Atlas G-2141	聚氧乙烯单油酸酯	非离子	11.4
P. E. G. 400 单油酸酯	聚氧乙烯单油酸酯	非离子	11.4
Atlas G-2076	聚氧乙烯单棕榈酸酯	非离子	11.6
S-541	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	11.6
P. E. G. 400 单硬脂酸酯	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	11.6
Atlas G-3300	烷基芳基磺酸盐	负离子	11.7
	三乙醇胺油酸酯	负离子	12
Atlas G-2127	聚氧乙烯单月桂酸酯	非离子	12.8
Igepal CA-630	聚氧乙烯烷基酚	非离子	12.8
Atlas G-1431	聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物	非离子	13
Atlas G-1690	聚氧乙烯烷基芳基醚	非离子	13
S-307	聚氧乙烯单月桂酸酯	非离子	13.1
P. E. G. 400 单月桂酸酯	聚氧乙烯单月桂酸酯	非离子	13.1
Atlas G-2133	聚氧乙烯月桂醚	非离子	13.1
Atlas G-1794	聚氧乙烯蓖麻油	非离子	13.3
Emulphor EL-719	聚氧乙烯植物油	非离子	13.3
Tween 21	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	13.3

商 品 名 称	化 学 成 分	类 型	HLB[1]
Renex 20	混合脂肪酸和树脂酸的聚氧乙烯酯类	非离子	13.5
Atlas G-1441	聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物	非离子	14
Atlas G 7596J	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	14.9
Tween 60	聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	非离子	14.9
Tween 80	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	非离子	15
Myrj 49	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	15.0
Atlas G-2144	聚氧乙烯单油酸酯	非离子	15.1
Atlas G-3915	聚氧乙烯油基醚	非离子	15.3
Atlas G-3720	聚氧乙烯十八醇	非离子	15.3
Atlas G-3920	聚氧乙烯油醇	非离子	15.4
Emulphor ON-870	聚氧乙烯脂肪醇	非离子	15.4
Atlas G-2079	聚乙二醇单棕榈酸酯	非离子	15.5
Tween 40	聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯	非离子	15.6
Atlas G-3820	聚氧乙烯十六烷基醇	非离子	15.7
Atlas G-2162	聚氧乙烯氧丙烯硬脂酸酯	非离子	15.7
Atlas G-1471	聚氧乙烯山梨醇羊毛脂衍生物	非离子	16
Myrj 51	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	16.0
Atlas G-7596P	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	16.3
Atlas G-2129	聚氧乙烯单月桂酸酯	非离子	16.3
Atlas G-3930	聚氧乙烯油基醚	非离子	16.6
Tween 20	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	非离子	16.7
Brij 35	聚氧乙烯月桂醚	非离子	16.9
Myrj 52	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	16.9
Myrj 53	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	17.9
	油酸钠	负离子	18
Atlas G-2159	聚氧乙烯单硬脂酸酯	非离子	18.8
	油酸钾	负离子	20

续表

商品名称	化学成分	类型	HLB[1]
Atlas G-263	N-十六烷基-N-乙基吗啉基乙基硫酸盐	正离子	25—30
	纯月桂基硫酸钠	负离子	约40

1）表中 HLB 值是由计算或实验所得，估计其准确度在±1之内。

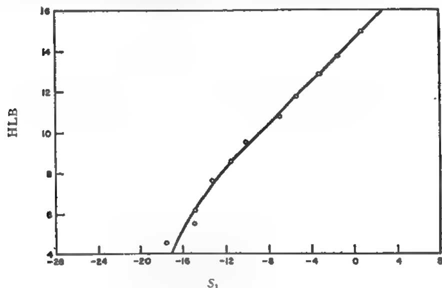


图 6-1 蓖麻油和不同 HLB 的水溶液之 S_1 与 HLB 的关系[46]

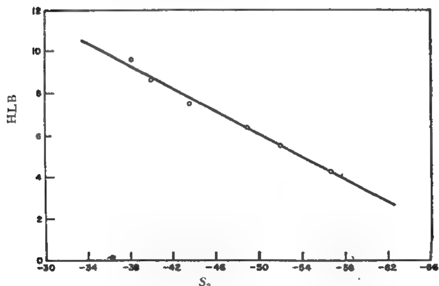


图 6-2 水和不同 HLB 的蓖麻油溶液之 S_2 与 HLB 的关系[46]

表 6-4　具有不同油相的O/W乳状液之稳定性和展开系数S_1[1)]

乳化剂混合物(Tween 80/Span 80)	HLB	烷烃类矿物油		环烷烃类矿物油		三甲苯酚磷酸酯		棉子油		蓖麻油		过氯乙烯		二甲苯	
		S_1	稳定性	S_1	稳定性	S_1	稳定性	S_1	稳定性	S_1	稳定性	S_1	稳定性	S_1	稳定性
100/0	15.0	5.0	u	4.2	u	0.6	u	0.9	u	1.1	u	9.5	u	6.7	u
90/10	13.9	2.7	u	3.4	u	-1.1	u	-0.8	u	-1.4	u	7.6	u	5.0	u
80/20	12.9	2.0	u	1.5	u	-2.4	ms	-1.4	u	-3.0	u	6.4	u	2.0	u
70/30	11.8	0.0	s	-0.7	s	-4.5	u	-3.8	s	-5.3	ms	4.4	u	-0.3	u
60/40	10.7	-0.2	u	-1.8	u	-5.7	u	-4.9	u	-6.9	ms	2.9	u	-1.7	u
50/50	9.7	-0.9	u	-5.2	u	-9.9	u	-9.8	u	-10.1	ms	-1.5	u	-6.0	u
40/60	8.6	-2.8	u	-6.1	u	-13.3	u	-8.7	u	-11.4	u	-2.6	s	-5.3	ms
30/70	7.6	-3.4	u	-6.7	u	-16.3	u	-11.0	u	-13.3	u	-4.7	si	-6.0	si
20/80	6.4	-3.3	si	-6.2	u	-17.3	u	-9.5	u	-14.7	u	-4.8	si	-5.9	si
10/90	5.4	-3.0	ui	-6.8	u	-22.3	ui	-11.4	u	-14.7	ui	-6.1	u	-8.2	si
0/100	4.3	-3.3	si	-5.5	u	-24.0	ui	-6.4	u	-17.6	ui	-6.6	u	-3.2	ui

1) s＝稳定的乳状液；ms＝低稳定的乳状液；u＝不稳定的乳状液；si＝稳定的变型乳状液；ui＝不稳定的变型乳状液。

$$S_2=\gamma_{油溶液}-(\gamma_{水}+\gamma_{界面}) \qquad (6.5)$$

S_1 及 S_2 分别用于O/W 及 W/O 体系，溶液表面张力当然是指相应相的 1%溶液的表面张力。

图 6-1 及 6-2 是蓖麻油/水体系的 S_1 及 S_2 与 HLB 的关系(利用 Tween 80 和 Span 80 的混合物可得不同的 HLB 值)。可以看出，基本上是直线关系(在低 HLB 时 S_1 值稍低，这大概可归之于乳化剂的低溶度)。

表 6-4 列出一些有不同类型油相的 O/W 体系之展开系数(S_1)数据，同时定性地给出相应的乳状液稳定性，最大的稳定性是在相应于一展开系数稍负之 HLB 处。

W/O 体系的数据较少，但其最大稳定性之条件似为体系的展开系数有最大负值。

对此，作者们认为，把乳状液稳定性与低界面张力相联系的观点虽然过于天真，但界面自由能对乳状液的能量上的效应则不能

完全忽视，所以对稳定性而言，低界面能即数学家所谓的“必要但非充分”的条件。

因此，若以展开系数表示，则须把要求定为：与低界面张力一致的有最大负值的展开系数。对于O/W乳状液，实际上即指展开系数刚刚为负值，即约为－1(如表6-4的数据所表明的)。另一方面，对于W/O体系的稳定性，在用已知HLB数目为乳状液稳定性的指标时，则表明此判据(展开系数)必须有最大负值。

Becher[47]指出，展开毕竟是一种易于直接观察的现象，因此可作为测定对稳定性适宜的HLB的快速指标。图6-3表示0.5毫升甲苯在各种HLB值的水溶液表面上的展开情况(在培养皿中)。在最大的HLB时，甲苯完全展开，HLB减小时展开渐少，到

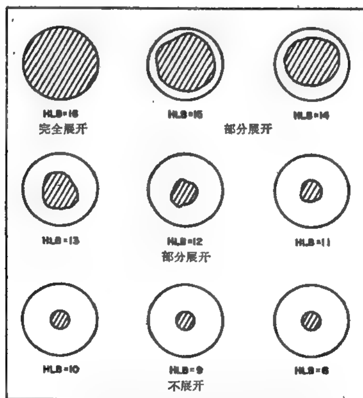


图 6-3 甲苯在不同HLB的水溶液表面上展开的图示[47]

HLB 约为 9 时，就从展开变为不展开。HLB＝9 很接近甲苯在水中之乳状液最稳定时所需的 HLB，对于此种乳状液，此即与所需 HLB 相符的一种结果。

Davies[48]将 HLB 数目作为结构因子的总和来处理(此与等张比容之类的处理方法相似)。自此观点出发，他试图把乳化剂结构分解为一些基团，每一基团皆对 HLB 数有贡献(负或正)。

自一些有一定 HLB 的已知结构得来的 (HLB) 基团数目列于表 6-5。将基团数目代入下式即可算出

表 6-5　HLB 基团数目[48]

亲水的基团数目		亲油的基团数目	
$—SO_4Na$	38.7	$—CH—$	-0.475[1)]
—COOK	21.1	$—CH_2—$	-0.475[1)]
—COONa	19.1	$—CH_3$	-0.475[1)]
—N (叔胺)	9.4	$=CH—$	-0.475[1)]
酯(失水山梨醇环)	6.8	衍生的基团数目：	
酯 (自由)	2.4	$—(CH_2—CH_2—O)—$	0.33
—COOH	2.1	$—(CH_2—CH_2—CH—O)—$	-0.15[1)]
—OH (自由)	1.9		
—O—	1.3		
—OH (失水山梨醇环)	0.5		

1) 负值表示基团为亲油性，用式(6.6)计算时，应以此数之正值代入才能得正确结果——译者注。

该结构的 HLB 数：

$$HLB=7+\sum(\text{亲水的基团数目})-\sum(\text{亲油的基团数目}) \quad (6.6)$$

式中右边最后一项通常为 $0.475\,n$，n 为亲油部分中$—CH_2—$基的个数，但应注意，聚氧乙烯链中的$—CH_2—$不包括在内，聚氧乙烯是作为一个单元来计算的。

自这些基团数目计算出的一些 HLB 数列于表 6-6，结果很不错，可惜对于其它类型的表面活性剂，此法并不那么好，例如，对于聚氧乙烯化的醇类，自式(6.6)算出的 HLB 数太低。

Davies[48]又试图把 HLB 和液滴在油-水界面的聚结速度相联

表 6-6 计算的HLB数[48]

	文献值	计算值
Tween 80	15	15.8
Tween 81	10	10.9
Span 20	8.6	8.5
Span 40	6.7	7.0
Span 60	4.7	5.7
Span 80	4.3	5.0
甘油单硬脂酸酯	3.8	3.7
Span 65	2.1	2.1

系(参看§5.16)。聚结速度 R_1(油滴的聚结速度)和 R_2(水滴的聚结速度),是与乳状液液滴的热力学性质及双电层性质有关的。自这些考虑可导出下式:

$$\ln(R_2/R_1)=2.2\,\theta(\mathrm{HLB}-7) \qquad (6.7)$$

θ 为表面活性剂在液滴表面的覆盖分数(原则上可自界面张力测量而求出)。

鉴于聚结速度测量之意义可疑,式(6.7)有何根本意义就成问题。另一方面,因测量比较简便,故对 HLB 数的实验测定可能仍不失为一有用的方法。

Davies[48]指出 HLB 与乳化剂在二液相间的分布也有关系:

$$(\mathrm{HLB}-7)=0.36\ln(c_w/c_o) \qquad (6.8)$$

c_w 和 c_o 分别为乳化剂在水相及油相中的浓度。应当指出,式(6.8)中的 c_w/c_o 并非严格的分布比,而当作是在不同相中的溶度比还更合适些。在实际测定分布系数的比值时,显然必须加以校正,因为表面活性剂的存在导致各相的相互加溶。

因此,把 Greenwald, Kice, Kenly 和 Kelly[49]的关于聚氧乙烯化壬基苯酚在水与异辛烷间的分布数据用于式(6.8)时,得不到满意的结果。但式(6.8)对于所形成乳状液之类型与 HLB 的关系是很有意义的,并且事实上即前面讨论过的所谓 Bancroft 规则(参看§4.2)的一种定量表示。

若 HLB 数具有任何基本意义，则它必与分子的极性有直接的联系；因此任何作为此种极性或多或少的直接量度之参数也必然是 HLB 的函数。

如所周知，在气-液色谱中，基质 (substrate) 分离一混合物的能力依赖于基质对各组分的极性，所以用表面活性剂为基质时，其分离混合物的能力，可以作为 HLB 的一种良好量度. Harva, Kivalo 和 Keltakalio[50]曾报道：若用非离子性表面活性剂作为液态基质，一特定色谱样品的分配系数与各种基质的 HLB 数之间有一直线关系. 所研究的样品为水和双异丁烯.

在用 Span 类及 Tween 类表面活性剂时，他们发现，对于水可得到两条大致平行的、有正斜率的线，而对于双异丁烯则仅得一条有负斜率的直线.

最近 Huebner[51]提出，更有意义的极性量度是所谓的**极性指标**，此乃基于 Huebner 称为"表观碳数"(对于甲醇)的测定，其细节见第十章. 极性指标的定义为：

$$极性指标 = 100 \log(C-4.7)+60 \qquad (6.9)$$

C 即为上述之表观碳数.

Huebner 证实，在有限范围内极性指标与 HLB 数有直线关系.

Becher 和 Birkmeier[52]进一步简化了此类逆色谱 (inverse chromatography)，注射含有极性及非极性物的(已知)混合物以测量基质的极性. 任何此类混合物皆可适用，但发现乙醇和己烷的等体积混合物最佳. 表面活性剂基质的极性的定义是此二组分的保留时间比：

$$\rho = R_{EtOH}/R_{Hex} \qquad (6.10)$$

R_{EtOH} 及 R_{Hex} 分别代表乙醇及己烷的保留时间.

保留时间比 ρ 和一些聚氧乙烯化脂肪醇的 HLB 的关系表示于图 6-4 中，是一条合理的直线. 其他非离子性物亦同样在此直线上，但当表面活性剂含有较多的自由多元醇组分时，须作校正.

比值 ρ 随温度而变，故采用一折衷温度——80°C；在此温度大

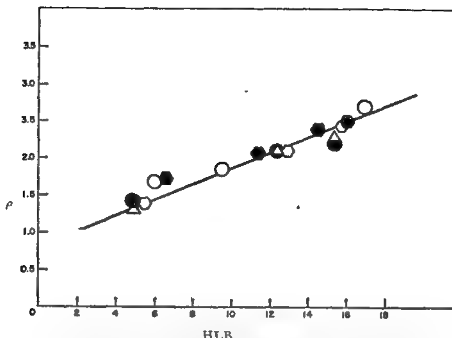


图 6-4 保留时间比 ρ 与聚氧乙烯化脂肪醇及壬基酚的 HLB 之间的关系[52]

部分非离子性活性剂为液体，保留时间比与 HLB 的关系为：

$$\mathrm{HLB}=8.55\rho-6.36 \tag{6.11}$$

另一与 HLB 数有关的、极性的直接量度为介电常数. 对于一些非离子性表面活性剂，Gorman 和 Hall[53]发现介电常数的对数与 HLB 之间成直线关系。他们测量的介电常数值列于表 6-7，直线关系表示于图 6-5，图中各点的号码即表 6-7 中的序号。

应当指出，Gorman 和 Hall 所用的方法并未直接测量介电常数，而是测量与其有关之量，自此量作适当校正后可得介电常数. 作者们指出，有水时此法极其灵敏(由于水有高介电常数)，在此条件下，上述关系就必然是很好的.

严格说来，介电常数(或其对数)并非分子极性的量度，而乃其极化度之量度，极化度可以根据有名的 Mossotti-Clausius 公式[54]计算出来：

$$P=\frac{M}{d}\cdot\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \tag{6.12}$$

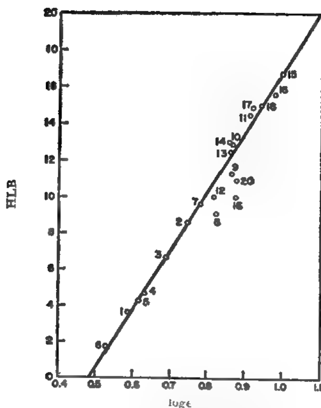


图 6-5 HLB 与介电常数对数之关系[53]

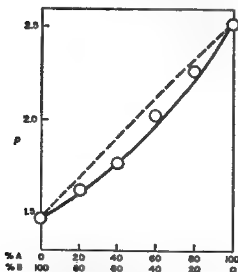


图 6-6 保留时间 ρ 与浓度之关系
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯(Tween 80)和失水山梨醇单硬脂酸酯(Span 60)之混合物。

表 6-7 不同HLB值的表面活性剂的介电常数ϵ[58]

	商品名称	化学成分	HLB	ϵ	$\log \epsilon$
1	Arlacel 83	失水山梨醇倍半油酸酯	3.7	3.86	0.587
2	Span 20	失水山梨醇单月桂酸酯	8.6	5.57	0.746
3	Span 40	失水山梨醇单棕榈酸酯	6.7	4.88	0.688
4	Span 60	失水山梨醇单硬脂酸酯	4.7	4.28	0.631
5	Span 80	失水山梨醇单油酸酯	4.3	4.16	0.619
6	Span 85	失水山梨醇三油酸酯	1.8	3.37	0.528
7	Brij 30	聚氧乙烯月桂基醚	9.7	6.02	0.780
8	PEG200单月桂酸酯	聚氧乙烯单月桂酸酯	9.1	6.66	0.824
9	PEG300单月桂酸酯	聚氧乙烯单月桂酸酯	11.3	7.27	0.862
10	PEG400单月桂酸酯	聚氧乙烯单月桂酸酯	12.9—13.1	7.32	0.864
11	PEG600单月桂酸酯	聚氧乙烯单月桂酸酯	14.5	8.14	0.911
12	Penex648	聚氧乙烯烷基芳基醚	10.0	6.57	0.818
13	Penex688	聚氧乙烯烷基芳基醚	12.5	7.25	0.860
14	Penex690	聚氧乙烯烷基芳基醚	13.0	7.18	0.856
15	Tween 20	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	16.7	9.89	0.995
16	Tween 40	聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯	15.6	9.49	0.977
17	Tween 60	聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	14.9	8.27	0.918
18	Tween 80	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	15.0	8.75	0.942
19	Tween 81	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	10.0	7.50	0.875
20	Tween 85	聚氧乙烯失水山梨醇三油酸酯	11.0	7.53	0.877

ϵ 为介电常数，M 为分子量，d 为密度。若自表 6-7 的数据计算出此量，则发现克分子极化度 P 与 HLB 的关系并非直线，而是在 HLB＝8 附近有一显著的最低点。

§ 6.28. HLB 法之应用 根据其 HLB 值，各种活性剂之大致使用范围已见表 6-1，为特殊乳状液专用的 HLB 值，列在表 6-8 及 6-9 中。

一般认为 HLB 数有加和性，因而可预测一种掺合乳化剂之 HLB。现知并非严格如此；例如，Becher 和 Birkmeier[52]的气-液色谱研究结果表明，混合物的保留时间与组成并非直线关系。此种情形表示于图 6-6 中(Span 60 和 Tween 80 之混合物)。

Gorman 和 Hall[53]亦观察到与线性有偏差，但颇为奇特，他们

表 6-8 用于各种乳状液的HLB值[48,56]

乳 状 液	类 型	HLB 范 围
雪花膏（多种用途）	O/W	6—8
雪花膏（防汗）	O/W	14—17
雪花膏（冷霜）	O/W	7—15
雪花膏（硬脂酸）	O/W	6—15
雪花膏及洗剂	W/O	4—6
洗剂	O/W	6—18
香水	O/W	9—16
矿物油	O/W	9—12
植物油	O/W	7—12
维生素油	O/W	5—10
软膏基:		
吸收型	W/O	2—4
可洗的	O/W	10—12
软膏（润肤）	O/W	8—14
擦亮剂	O/W	8—12

的数据显示出正偏差，而非如图 6-6 所示的负偏差。虽有少数实际乳状液的稳定性数据表明确有偏差存在，但不足以判断其正、负，故尚须以精确控制的实验来证实。

Ohba[64a]基于乳状液稳定性之测量，作过一些此种实验，其结果为在正、负两个方向皆有偏差。若无进一步的工作，自此种数据无法作出明确的结论。

无论如何，所有数据皆表明偏差很少大于 1—2 个 HLB 单位，而且在许多情形中远小于此。因此，对于大多数体系，加和性仍可应用。

为说明此种加和关系，以一掺合物为例，此掺合物含 30% Span 80 和 70% Tween 80，其有效 HLB 值为

$$0.30\times4.3+0.70\times15.0=11.8$$

此混合物适于制备无水羊毛脂为油相的乳状液（表 6-9）。

应当强调指出，上述混合物并非唯一可得此 HLB 的配方，而

表 6-9 乳化各种油相所需之HLB[43,58]

油相	W/O 乳状液	O/W 乳状液
苯甲酮	—	14
酸（二聚体）	—	14
月桂酸	—	16
亚油酸	—	16
蓖麻醇酸	—	16
油酸	—	17
硬脂酸	—	17
十六醇	—	15
十醇	—	14
十二醇	—	14
十三醇	—	14
苯	—	15
四氯化碳	—	16
蓖麻油	—	14
氯化石蜡	—	8
煤油	—	14
羊毛脂（无水）	8	12
油：		
芳烃矿物油	4	12
烷烃矿物油	4	10
矿油精	—	14
矿脂	4	7—8
松油	—	16
蜡：		
蜂蜡	5	9
小烛树蜡	—	14—15
巴西棕榈蜡	—	12
微晶蜡	—	10
石蜡	4	10

且用这个混合物也未必能得到最稳定的乳状液。自 Griffin[44]文中摘下的图 6-7 即可以说明这一点。此图表示某一特殊乳状液的稳定性与 HLB 的关系。指定一对活性剂，用不同比例将其掺合，然后用此混合乳化剂制备一系列的乳状液。图中之钟形曲线（以

○表示者)即代表此种结果。自图可看出,高峰之 HLB 在 10.5。与稳定性坐标平行的直线(用●表示者)代表用种类不同但 HLB 皆为 10.5 的混合乳化剂所得之结果。显然,有些混合剂的效率比原来效率最高的混合剂还高,也有些则较低。

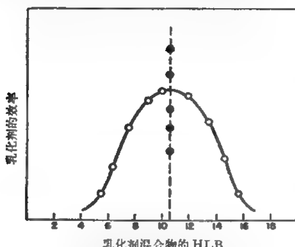


图 6-7 测定某一乳状液的 HLB[44]

钟形曲线是用某一对乳化剂测定的(○);然后按照最高点的 HLB 选择最合适的乳化剂对(●)。

自以上所述我们可用下面的步骤以决定某一乳状液的配方:任意选择一对乳化剂,在预期的范围内改变其 HLB。求得效率最高的 HLB 后,改变乳化剂的种类,但仍维持此最高的 HLB,直到找得效率最高的一对。

此现象之原因不大清楚,但至少在一定程度上可能与上述的非线性有关。

HLB(由此推及乳化剂效率)变化之概念,使一久已熟知的经验规律得以阐明;已知少量油酸之存在可增加油酸钠之效率;通常总是从经典的物理化学原理对此予以解释,认为是由于油酸钠的水解受到抑制;但自另一角度考虑,油酸钠之 HLB 数目为 18,此已在 O/W 乳化剂 HLB 值之上限(参看表 6-1),而加入(甚至)少量具有极低 HLB 值(大约是 1)的油酸,即可得到一在合适范围中间的 HLB 值。

应当注意，HLB 概念中未提到乳化剂浓度。一般制备一稳定乳状液所要求的 HLB 与乳化剂浓度的关系并不大，但是在乳状液不稳定的区域内，如乳化剂浓度很低，或内相浓度很高等等，则可能有影响。

以展开系数之负值作为 HLB 的判据(§6.27)在一定程度上将涉及浓度，因为展开系数与表面活性剂浓度多少有些关系。在边沿情形中，可以改变乳化剂的浓度而使展开系数改变符号，成为所要求的负值[46]。

§6.29. 所需 HLB 数 在前面的讨论中，引入了对制备不同油相的乳状液时要求有一特定的乳化剂 HLB 值（即所需 HLB 数）这一概念(表 6-8 及 6-9)。一般用图 6-7 所示方法自实验测定出此种数值。在油相为混合物的情形（此具有相当大的实际重要性），发现所需 HLB 数可以像乳化剂 HLB 值一样地加和。加和性可能是非线性的，尤其当油相的化学性质有显著差异时更是如此。

有一测定所需 HLB 数的快速方法将是很方便的。对一系列 HLB 值测量展开系数，即可达此目的[46]；更简单些，可以目测其展开或不展开的情况(图 6-3)[47]。Gorman 和 Hall[53] 发现，油相的介电常数与所需 HLB 数之间有颇为合理的关系，而 Robbers 和 Bhatia[56]则用离心法使原来的经验方法加快。

最近，Riegelman 和 Pichon[57] 对所需 HLB 数这一概念表示怀疑，他们的结果表明，对于某些体系，在相当大的乳化剂 HLB 值内皆可制得稳定的乳状液。但在所举出的大部分例子中，使用了很高的表面活性剂浓度，所得的乳状液亦极粘稠；在此条件下，有上述情况并非意外。

Carter[58] 和 Scheller[59] 最近发表了配制乳状液的 HLB 技术的评论。在适当章节中将叙述某些特殊应用，而关于 HLB 及所需 HLB 之测定的细节，则在第十章中叙述。

§6.30. 其他油-水账法 近来 Moore 和 Bell[60] 介绍了一种计算聚氧乙烯型乳化剂的油-水账之方法。此法中之憎水基团来

自脂肪醇、饱和及不饱和的脂肪酸、烷基酚及蓖麻油．给这些东西分类时所用的数值是用下式计算的：

$$\frac{H}{L}=\frac{\text{EO 单位数}\times 100}{\text{亲油基团中之 C 原子数}} \qquad (6.13)$$

EO 代表 C_2H_4O． 此种数值的范围及其应用总结于表 6-10．自表可看出，H/L 数值与上节所说的 HLB 数不是同数量级的． 用式(6.13)作计算时并没有给脂肪酸的羧基指定一个亲水数．因此倘若一个聚乙二醇的硬脂酸酯与一个十八醇的聚氧乙烯的衍生物皆含同数目的 C_2H_4O 单位，即假定它们的油-水账是相同的． 此结果与 Griffin[44]的不符． Gorman 和 Hall[53]指出，在低值时，H/L 数与 HLB 数之间虽有良好的直线关系，但在高环氧乙烷含量时则明显地偏离直线．若自这些量的定义来考虑，则可预料会有此种情况发生．

表 6-10 H/L的范围及其应用[60]

活性剂的性质	H/L	应　　用
强亲油性的	20	W/O(烃类)
相当亲油	40	O/W(烃类)
平衡的	65	润湿剂，分散剂
相当亲水	125	O/W(极性物)
强亲水性的	150	加溶剂

Greenwald, Brown 和 Fineman[61]发展了一个水滴定方法以测定表面活性剂和油类的亲水亲油性质．此法可应用于油类，故能直接指示将其乳化时所需乳化剂的类型．此方法是：将 1 克试样溶于 30 毫升含 4%苯的对二氧六环中，以蒸馏水滴定至初呈不退的浑度．所用水的毫升数即是该样品的水数．溶剂本身的水数约为 22.6．

表 6-11 中的数字是一些环氧乙烷衍生物的水数．表中之 OP 代表辛烷基酚，E 代表环氧乙烷，小数字表示每分子中 C_2H_4O 的平均数．

表 6-11　几种乳化剂的水数[61]

化　　合　　物	水　　数
OPE_{1}	11.6±0.1
OPE_{1}	13.8±0
OPE_{3}	16.7±0.1
OPE_{4}	18.4±0.1
$OPE_{7.5}$	21.4±0
$OPE_{9.7}$	23.0±0.3
$OPE_{12.5}$	23.6±0.2
$(OPE_{10}—CH_2)_x$	23.6±0.1
n-$C_{18}H_{37}—C_6H_4—E_6$	13.1±0.1
支链$C_{12}H_{25}—C_6H_4—E_5$	15.0±0.1
叔-$C_{18-26}H_{27-49}NE_5$[1)]	9.4±0.2
叔-$C_{18-24}H_{37-49}NE_{15}$[1)]	12.0±0
叔-$C_{18-26}H_{37-49}NE_{25}$[1)]	13.7±0.3
正十六醇＋正十八醇	8.4±0.2
聚乙二醇(M·W·300)($E_{6.4}$)	22.8±0
聚乙二醇(M·W·400)($E_{8.7}$)	23.1±0.3
聚乙二醇(M·W·600)($E_{13.5}$)	22.5±0

1）伯胺的聚氧乙烯加成物。

和 HLB 一样，混合物的水数也是可以加和的。Greenwald, Brown 和 Fineman 证明水数与 HLB 数成正比；但是对于不同类的表面活性剂，这个比例常数也不同。

此三人将他们所测定的性质叫作水数是件不幸的事，因为多年以来药剂师就用这个名词来表示乳化剂的效率，但其定义却与上述者不同。

在制药学中这个名词只用于 W/O 乳化剂，其定义是在 20°C，100 克中含 5%乳化剂的憎水相所能乳化的水之毫升数。在 Casparis 和 Meyer[62]的原来定义中，被乳化的水量是用重量表示的。但因体积比重量方便，故现时一般皆用水的毫升数。

根据 Truter[63]，这个药学数量是这样测定的：准确称出 5.00 克样品；在用手搅拌(因机械搅拌不能得可重复的结果)的条件下

用滴管将水加入，每次 0.3 毫升，直到不能再乳化。

如此测定的水数有一个优点：若测定其与乳化剂浓度的关系，则水数与浓度的曲线常常有一尖峰。此峰指示最合适的乳化剂浓度。但是水数与乳状液稳定性之间似无一定的关系。Truter[63] 的数据(表 6-12)即可说明此点。

表 6-12 羊毛蜡中各组分的乳化能力[69]

组分（溶5%于液体石蜡中）	水 数	稳 定 性
混合醇	650	好
长链部分(尿素萃取)	530	好
残余部分(多环醇)	360	不 佳
一元醇部分	110	不 佳
二元醇部分	595	好
正十八醇	40	好
正二十二醇	56	好
十六二醇-1,2(合成)	140	好
胆甾三醇-3,5,6	60	不 佳
7-羟基胆甾醇	320	不 佳

但是此数量也不是没有意义的. Halpern 和 Zopf[65], Halpern 和 Wilkins[66], Truter[69]等人的结果证明，在同系化合物中，水数有系统地改变. 有一件极有意思的事实可引起我们的注意：十至廿二正醇的水数与醇的熔点成正比例。

Tagawa, Iino 和 Oba[68] 根据他们的研究得出结论：脂肪醇的聚氧乙烯衍生物之水数随环氧乙烷的含量直线地增加，达一最大值后再下降。当环氧乙烷加到十六醇-聚氧丙烯加成物中时，若假定聚氧丙烯衍生物是完全亲油性的，则得一相似的线性关系。从所了解的氧化丙烯及氧化乙烯的整体共聚物（例如所谓的 Pluronic 类化合物）之表面活性来看，这是十分合理的。

Sisley, Reutenauer 和 Sicard[69]修改了 ASTM 的蒸气乳化法以衡量乳化剂的效率，Cockton 和 Wynn[70]则用离心法。

文献中还有许多衡量乳化剂的乳化能力之方法，但其中多数

皆依靠乳状液稳定性的测定，而不是乳化剂的某种特性.

乳化剂效率的实验数据

在上述乳化剂效率的一般概念之外，关于某些特殊乳化剂或某类乳化剂效率的研究为数甚多，但是其中多数皆是关于特殊体系的，其普遍意义不大．下面所叙述的是近来关于一些重要体系的研究结果．

§ 6.31．一般结果 Martin 和 Hermann[71] 研究过 $N/30$ 的油酸钠与许多有机液体所成之乳状液．他们所用的有机液体包括苯胺、正辛烷、油酸乙酯、氯仿、苯、甲苯、二甲苯、高级烷烃、四氯化碳、二硫化碳、已烷、环己烷等．这些乳状液可分为两类．界面张力低于 42 达因者可用一般方法制成 O/W 乳状液，高于 42 达因者则须用特殊方法(如均化等)．在标准的石蜡和苯的乳状液中，界面膜是酸性皂，在九醇乳状液中，膜是醇和油酸钠所组成的．

Loiseleur[72] 用下法研究 α-氨基酸的乳化能力．溶 0.5%石蜡于酮中，将 α-氨基酸的饱和醇溶液煮沸，与前者同摇，加水，过滤，透析，然后测定所得乳状液的光密度 δ．用 δ 表示的乳化能力随着氨基酸的链长增加，乙氨酸 (glycine) 的是 0.05，异戊氨酸 (valine)的是 0.52，异己氨酸(isoleucine)的是 1.80．另含一个极性基的氨基酸，如丁氨二酸 (aspartic acid)，戊氨二酸 (glutamic acid)，二氨基己酸(lysine)等，无乳化能力．胱氨酸(cysteine)和酪氨酸(tyrosine)只能成不稳定的乳状液，但蛋氨酸(methionine)和苯基丙氨酸 (phenylalanine) 却是极好的稳定剂，其 δ 是 1.89 和 6.0．这些好乳状液皆非常稳定，与 pH 及介质的盐成分皆无关系．

Merill[73]证明，若用棕榈油钠皂，二丁基邻苯二甲酸酯在水中的乳状液比用桐油酸钠的更稳定．用卵磷脂制备的同样乳状液极其稳定，但用植物胶或果胶稳定的，则比用皂的易于破坏．作为二丁基邻苯二甲酸酯乳状液的稳定剂，植物胶的效力递减次序是

黄蓍胶，果胶，刺梧桐胶，金合欢胶．关于此问题，Serallach 和 Jones[26]的文章可以参考．

在一个关于乳状液及乳化剂的一般讨论中，Lachampt 和 Dervichian[74]的结论是：作为乳化剂，三乙醇胺油酸酯比油酸钠好，因为前者能阻止界面膜的"结晶"．关于憎水基团，他们得到这样有普遍意义的结论：脂肪链达 C_{14} 时，乳化作用才出现，到 C_{16} 和 C_{18} 而加强．作为憎水基团，苯环的作用不大，须达萘环才有乳化作用．

Кремнев 和 Каган[75]研究钾、钠、铷、铯的油酸盐之相对乳化效率．他们的标准是 1 毫升 0.32 N 溶液能乳化多少体积的苯．在显微镜下观察所成的乳状液，即能计算界面面积、界面膜的厚度及每个皂分子在界面上所占的面积．他们的结果列于表 6-13．

表 6-13　碱金属油酸盐的乳化效率[75]

皂	乳化的苯体积（毫升）	界面层厚度（微米）	界面面积/皂分子（厘米²）
钠	178	0.01	50×10^{-16}
钾	190	0.005	103
铷	223	0.0035	147
铯	247	0.0020	258

面积/分子的数据指示，为稳定的乳状液，完全的单分子膜并非必要的．最多的液珠直径是 1 微米，自钠至铯，液珠大小的分布越来越窄．他们还发现，在浓皂溶液中(25%油酸钠)，并不形成极浓的乳状液．

Biehn 和 Ernsberger[76]报告过多元醇的乳化能力．75～80% 水解了的聚乙烯醇最好，在很大的 pH 范围中皆可用．盐类（如用硬水时）对之有坏影响．

Jellinek 和 Anson[77]用硬脂酸钠和 α-甘油单硬脂酸酯的混合物研究它们如何互增乳化效率．他们测定单酯的石蜡溶液对水，钠盐水溶液对石蜡及二溶液之间的界面张力．分层研究的结果表

示，将单酯浓度自 0.3 增至 0.5%，可使稳定性大大增加。只含钠盐的乳状液没有含同浓度单酯的稳定。若用二者的混合物，就出现一个不稳定区域，在此区域中不易确定乳状液是 W/O 还是 O/W 型的。0.2%单酯油溶液与 0.25%钠盐水溶液间的界面张力最低，为 1.8 达因/厘米，指示乳状液自然易于形成。在另一方面，含 0.2%酯及 0.1%皂的乳状液在一小时内即分开。若钠盐的浓度低于 0.02%，可得相当稳定的 W/O 乳状液。他们的结论是：为每一个单酯浓度必有一个特定的钠盐浓度使界面膜的机械性质不足以稳定所成之乳状液。

Kaufman, Baltes 和 Alberti[78] 曾研究过饱和及羟基脂肪酸的甘油单酯对棉子油/水的界面张力的影响。Голент 和 Петров[79] 对部分酯化的多羟基醇的脂肪酸酯的效能作了详尽的评述。

Saha[80] 详细研究过多种乳化剂的乳化能力。他在搅拌情况下，徐徐将烃油加入含乳化剂的水中以制备浓乳状液，然后测定其界面张力及颗粒分布。他发现若将乳化剂溶液冲淡，则其乳化油的本领(按单位重量乳化剂计算)增加，而比界面积则降低。

将油酸钠浓度自 5%增至 50%，比界面自 5.1417×10^3厘米^2/克油增至 31.7346×10^3厘米^2/克油；小于 1 微米的液珠自 5.8% 增至 52.0%。在 O/W 乳状液的破裂点，油相中有 98.32%油和 0.08%油酸钠；若钠盐增至 1.70%，则油量是 94.89%。他还研究了其他乳化剂。亚油酸及松香酸钠盐的混合水溶液中若含过剩的 NH_3，则最能降低界面张力及增加比界面积。5%油酸钠溶液的乳化本领（即一克乳化剂能使多少毫升油成冻胶状的乳状液）是 1340，而 50%的是 61。

Hadgraft[81] 曾研究十六烷基十八醇的聚氧乙烯衍生物对液体石蜡及花生油的乳化性能。单独使用时，低级衍生物(即含 2—4 C_2H_4O 单位的)比高级的效率大；若与自由醇合用，高级衍生物(含 6—10 C_2H_4O 单位的)成非离子型的乳化蜡，能使 70% 的油乳化。

Frank 和 Denk[82] 确定，直链烷基酚聚乙二醇醚的性质不仅决定于其 HLB 数(自结构组成计算)，而且亦决定于烷基链在苯核

上的位置．邻位的烷基使分子之亲油性有明显的增加，这反映在邻位烷基衍生物具有比对位烷基衍生物低的雾点(cloud point)．这可能由于有空间效应或由于在烷基与聚氧乙烯基之间形成氢键．在某些表面性质上，虽然证实有此差异存在，但可惜尚无关于乳化剂效率的直接数据．

Мартынов[83]用酪朊(casein)制备庚烷的O/W乳状液．将酪朊溶液冷至－15℃，其乳化效率即大大降低；若冷至－72℃，此效应更加剧．冷至－1.5℃并未导致不可逆变化，但作者相信，冷至更低温度一定使酪朊中蛋白质发生永久性的聚集．

应用他们修改的ASTM蒸气乳化法，Sisley，Reutenauer和Sicard[69]测定了许多乳化剂的效率．他们发现，浓度超过2%时，十二至十八酸的钾盐、十二酸钠及油酸钾之乳化能力(E)大约相同．浓度降至0.5%，十二及十四酸盐不成乳状液，其他盐则只约失去一半的乳化能力．下列各表面活性剂的1%溶液之E如下：磺化蓖麻酸盐，41；Cyclanon O*，50；Melioran*，51；氧乙酰胺，56；Igepon T*，44；Igepal C*，47；Nekal BX*，0；Nacconal NR*，57；一般地说，这些可与下列各物比较：十八酸钾，37；十六酸钾，44；十四酸钾，0；十二酸钾，16；十二酸钠，25，油酸钾46．

同样地，Cockton和Wynn[70]用离心法研究了多种乳化剂对花生油及液体石蜡的乳化作用．他们所用的有溴化十六烷基三甲基铵、环氧乙烷与失水山梨醇单油酸酯的缩合物、十八醇与环氧乙烷的缩合物、十六醇与乙烯的缩合物及油酸钠．我们不可能根据它们的效率列出一个在任何浓度皆可应用的次序．它们对液体石蜡的效率皆比对花生油的低．

Nobile[84]和Passedollet[85]报道了关于蔗糖酯及甘油脂之表面活性(包括HLB数在内)的大量数据，在后一文中还对其它表面活

* Cyclanon O的主要成分是油基硫酸钠；Melioran的主要成分是十六醇和油醇的混合物之硫酸盐；Igepon T的主要成分是N-甲基N-油酰牛磺酸钠；Igepal C是环氧乙烷和烷基苯酚的缩合物，Nekal BX的主要成分是丁基萘磺酸盐；Nacconal NR是烷基(C_{12}—C_{13})苯磺酸盐，以上这些皆是商品名称——译者注．

性剂的数据作了有价值的比较. Wachs 和 Hayano[86] 则讨论了此类化合物的临界胶团浓度和 HLB 的关系.

Matalon[87]证实，当油相及水相中皆加入相等克分子数量的表面活性剂时，所形成的乳状液最稳定，质点最小. 例如，他指出，用十二烷基硫酸盐乳化含胆甾醇的矿物油时，当二者的克分子比为 1:1 时界面张力最低.

§ 6.32. 来自植物的活性剂 前面已经提过 Merill[73] 对各种水溶胶的乳化效率之研究. Morrison 和 Campbell[88] 研究过甲基纤维和 CMC 的相对效率. 他们发现，在低浓度前者比 CMC 的效率高. 二者的混合物比任何一个单独的好. CMC 的高粘度降低了起泡的倾向. 甲基纤维比 CMC 更能降低液体石蜡与水间的界面张力. 温度超过 40°C即不能用甲基纤维，因为它的溶度降得太多，但是在低温制成的乳状液在 45°C仍然稳定. pH 自 2 至 10，用甲基纤维制得的乳化液皆稳定，但在酸性介质中 CMC的乳状液即破坏.

自龙舌兰 (agaves) 或同类植物的碱性萃取液中可得一种胶状产物. 此物是乳化剂. 根据 Walsh 和 Newman[89]，酸性、碱性及中性物质皆可用此物制成乳状液.

Meer 和 Meer[90] 对黄蓍胶、阿拉伯胶、瓜胶、刺梧桐胶、稻子豆胶和鹿角菜及其提取物等大量的水溶性胶的来源及物理、化学性质作了总结.

Chun, Joslin 和 Martin[91] 测定了一些天然物质的 HLB 数，其结果列于表 6-14.

近来 Guess 对黄蓍胶[92]及金合欢胶[93]的结果作了改进，得出二者的 HLB 值皆为 11.9.

§ 6.33. 固体乳化剂 从前讨论此种乳状液的稳定性时 (§ 4.27—4.29) 曾叙述过许多与固体乳化剂有关的实验结果. 对此种乳化剂的最有普遍性的评论是 Bennister, King 和 Thomas[94] 的文章. 近来 Mukerjee 和 Srivastava[95]曾研究水合氧化物的乳化性能.

表 6-14　天然物质的HLB数[91]

化　　合　　物	HLB
金合欢胶	8.0
明胶(Pharmagel B)	9.8
甲基纤维(Methocel 15厘泊)	10.5
黄蓍胶	13.2

Fain 和 Snell[96] 研究过 pH 对于用斑土乳化的沥青乳状液的稳定性之影响。

King[97] 发现，加入少量表面活性物，可以增加金属的水合氧化物之稳定作用。

Мокрушин 和 Шеина[98] 使 H_2S 自 Cu^{2+} 或 Pb^{2+} 溶液上面通过以制备 CuS 和 PbS 的薄膜。将此种膜磨成粉末。取定量的粉末与 8 毫升的苯混合，然后再加入 2 毫升的水。硫化物的重量在 0.02 和 0.1 克之间变化，固体重量为 0.08 克时，可得最稳定的 W/O 乳状液。若不用水而用 2 毫升的 0.25 N NaOH 溶液，最稳定的乳状液仍在相同的 PbS 浓度发生，但乳状液却成了 O/W 型的。若用 CuS，也得 O/W 乳状液，但稳定性则基本上与固体的量无关。用 ZnS 也可得稳定的乳状液。

Mukerjee 和 Barthwal[99] 研究了以氢氧化铝或斑土（同时加入不同量的明胶、阿拉伯胶或油酸钠）作稳定剂的乳状液之稳定性。稳定性是以比面积（即每克油的界面积）的降低来衡量的，而比面积则得自质点大小的测定（显微镜法）。

他们由此得出结论：氢氧化铝中加入 0.05% 的油酸钠或 0.5% 的明胶可使稳定性增加。在后来的一篇文章中[100]，他们报道了用含有 0.02% 油酸钠的水合氧化铝及斑土来稳定煤油在水中的乳状液；也研究了加入烟黑及松香的效应。

在另一工作中，他们[101]研究了使用重金属砷酸盐（无机杀虫剂）作为煤油-水体系的乳化剂。

Корецкий 和 Таубман[102] 观察了用碳酸钙、二氧化钛及二氧化硅来稳定的石蜡油乳状液之稳定性. 用浓度约为 2.5% 的碳酸钙和 15%的二氧化钛时，可得稳定的乳状液. 用二氧化硅则得不到稳定的乳状液.

Борисихина 和 Мокрушин[103] 研究了氢氧化铁（Ⅲ）和氢氧化镍对苯-水体系的乳化能力. 以苯层分离的速度常数作为稳定性的衡量，在此基础上得出镍化合物为优良乳化剂的结论.

Singh 和 Srivastava[104] 研究过一些印度粘土的稳定能力；Mukerjee 和 Srivastava[105] 研究了以固体稳定的橄榄油乳状液之性质. 他们得出结论：当油酸皂是由固体的正离子与油中的自由油酸反应而形成时，稳定性就在一定程度上提高了.

Srivastava[106] 观察过在以水合氧化铝和斑土稳定的乳状液中加入强电解质（如氯化钙及盐酸）时的效应；除了体系的界面张力和稳定性稍有降低外，很少有其他变化.

Srivastava[107] 还研究了固体稳定的乳状液的界面膜，结论是界面膜的厚度约在 5.94×10^{-7} 到 4.04×10^{-6} 厘米之间. 膜厚与乳状液稳定性之间并无明显的联系.

§ 6.34. 磷脂与甾类 Schofield[108] 及其他工作者[109] 曾讨论过使用卵磷脂的方法，特别是在油漆中的使用方法. 要想将其成功地用作乳化剂，必须先将其加入油相中，因为水化之后它在多数油中皆不溶解.

关于羊毛蜡或其精炼形式（羊毛脂）的乳化能力问题，现时尚无明确的答案，主要是因为没有人能够正确地知道，起稳定作用的到底是混合物中的哪一部分.

在 1923 年，Lifshutz[110] 曾报道自羊毛脂中分离出两部分. 他将它们叫作"间胆甾醇"和"氧化胆甾醇". 他认为这就是起乳化作用的部分. Janistyn[111] 证明这些是甾醇的混合物，只为毛地黄皂苷 (digitonin) 所部分沉淀. 他认为起作用的是胆甾醇，而此物之乳化能力因有羊毛脂中未皂化部分的脂肪醇之存在而加强. 因为用氧气吹后胆甾醇的乳化能力增加，故也用此法处理其他甾醇.

但是羊毛脂的富于胆甾醇之部分经氧气处理后，其乳化能力并未增加. 十六醇的乳化能力优于二十六醇，β-饱和胆甾醇（β-cholestanol）则稍劣于胆甾醇. 纯的胆甾二醇，即使与胆甾醇混合，仍不是好乳化剂；α-羟基胆甾醇，β-羟基胆甾醇及饱和胆甾醇皆是好乳化剂.

Janistyn 的结论是：胆甾醇、甾醇、甾类等化合物的乳化能力全是靠着它们的 OH 基在空间如何排列. 只有能被毛地黄皂苷沉淀的甾醇和甾类化合物才能作乳化剂，所得的乳状液总是 W/O 型的. 这个为毛地黄皂苷沉淀的部分似乎只为乳化剂在油相中的溶度所限制. 即使是胆酸类(bile acids)（如羟基胆烷酸）或三萜醇类(triterpene alcohols)（如羊毛甾醇）化合物，只要是可以沉淀的，也是有效的乳化剂.

我们可将 Muirhead, Oberweger, Seymour 和 Simmonite[112] 的结果与 Janistyn 的吹氧效应比较. 他们发现，羊毛醇（即羊毛脂的不能皂化部分）之氧化使酸值及皂化值增加，乙酰值及胆甾醇量降低. 在另一方面，无论是用总的羊毛醇还是分离出来的一部分，界面张力之降低皆无大区别. 久存之后，用羊毛醇稳定的 W/O 乳状液即破坏，同时油相之酸值增加，但是若加些阻氧化剂即可将此二效应推迟. 他们的结论是：乳化效率之损失是因为氧化了的化合物在油相中溶度之降低.

Janistyn[111] 的主要结论，即羊毛脂中起乳化作用的是醇类，未为 Bertram[113] 所承认. 他认为起作用的是酯，特别是羟基酸的二酯.

Tiedt 和 Truter[114] 的详尽研究似乎解决了这个问题. 他们合成了六种酯，代表人们所相信的羊毛蜡中的酯之一切类型. 这六种是：十八醇乙酸酯，胆甾醇乙酸酯，异胆甾醇乙酸酯，十六醇十二酸酯，胆甾醇-α-十六酰基己酸酯，胆甾醇-α-羟基己酸酯. 这些酯完全没有乳化能力. 自分离为极性与非极性两部分的羊毛脂也得到同样结果. 因此他们认为商品羊毛脂中起乳化作用的主要是自由醇，其自由酸也有少许贡献. 至于乳状液的稳定性则完全

是醇的作用．在羊毛脂组分中，乳化能力最强的是 α, β-乙二醇系的化合物．测定胆甾醇和异胆甾醇的乳化能力，得到一个很有意思的结论：只有其浓度在 2—4％范围之内时，异胆甾醇才是有效的乳化剂，在其他浓度则反能降低其他醇的乳化能力[115]．

但是应当注意，羟基酯类对于羊毛脂的乳化作用有所贡献之可能性仍然存在．Conrad[25] 指出，若使其羟基发生了反应（可能是乙酰化，但文中并未明白指出），羊毛脂即失去其乳化能力；若加入羊毛醇类的表面活性萃取物，此变质的羊毛脂又有乳化能力，但比起未去羟基时却差多了．

近来 Pickthall[116] 也证明，乙酰化能降低蜂蜡的乳化能力（作为乳化剂，蜂蜡与羊毛脂有很多类似之处）．

关于胆甾醇及羊毛脂在乳状液中的应用，近来 Hadert[117] 和 Lower[118] 皆有评论．

§ 6.35．一些零星结果　前面已提过 Halpern 和 Wilkins[66] 的关于正脂肪醇乳化能力的研究．Halpern 和 Glassar[119] 证明脂肪硫醇只有极弱的乳化作用．Halpern 和 Squeglia[120] 发现，除了甘油单油酸酯外，乙二醇、丙二醇及甘油的脂肪酸酯在低浓度皆不能使石蜡油成 W/O 乳状液．浓度超过 10％，乙二醇和丙二醇的单硬脂酸酯有些乳化作用．在他们所研究的化合物中，失水山梨醇及失水甘露醇的脂肪酸酯是最好的乳化剂．

Janistyn[121] 评述过非离子性的乳化剂，Sisley[122] 讨论过它们在纺织工业中之应用．关于一般性的讨论，包括乳化剂在内，可参考 Nolla 和 Diaz[123]、Monson[124]、Ruemele[125] 诸人的文章．Trusler[126] 曾讨论过用于蜡的乳化剂．

Stas-Sariban 和 Stasse[127] 考虑了许多类乳化剂应用于矿物油乳化之可能性．

§ 6.36．加溶作用与 HLB　加溶作用虽是与乳化完全不同的一种现象，但 Strianse 和 Lanzet[128] 却成功地应用 HLB 方法于此领域中，这是值得注意的．

参 考 文 献

1. Schwartz, A. M. and Perry, J. W., "Surface Active Agents," pp. 15-17, New York, Interscience Publishers, Inc., 1949; cf. also Schwartz, A. M., Perry, J. W., and Berch, J., "Surface Active Agents and Detergents," (Vol. II of preceding), New York, Interscience Publishers, Inc., 1958.
2. Sisley, J. P., "Encyclopedia of Surface-Active Agents," (trans. from French and revised by P. J. Wood), pp. 31-38, New York, Chemical Publishing Co., 1952.
3. Schwartz, A. M. and Perry, J. W., *op. cit.*, pp. 18-20.
4. Bolle, J., *Proc. Intern Congr. Surface Activity, 3rd*, Cologne, 1960, 3, 3; Quaedvlieg, M., *ibid.*, 7; Gottschaldt, W., *ibid.*, 18.
5. Hilditch, T. P., "Chemical Constitution of the Natural Fats," 2nd Ed., New York, John Wiley, Inc, 1947; Markley, K. S., "Fatty Acids," New York, Interscience Publishers, Inc. 1947.
6. Goodyear, G. H. and Hathorne, B. L., *J. Soc. Cosmetic Chemists* 5, 96 (1941).
7. Van Zile, B. S. and Borglin, J. N., *Oil & Soap* 22, 331 (1945).
8. Levinson, H. and Minich, A., *Soap*, 14, No. 12, 24, 69 (1938).
9. Burton, D. and Robertshaw, G. F., "Sulfated Oils and Allied Products," Chs. 2 and 3, New York, Chemical Publishing Co., 1940.
10. Rueggeberg, W. H. C. and Sauls, T. W. (to Tennessee Corp.), U. S. Pat. 2,743,288, Apr. 24, 1956.
11. Glicher, S., *Paint Manuf* 14, 248 (1944).
12. Trask, R. H., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 33, 568 (1956).
13. Reed, R. M. and Tartar, H. V., *J. Am. Chem. Soc.* 57, 570 (1935).
14. Schwartz, A. M. and Perry, J. W., *op. cit.*, p. 88.
15. Van Antwerpen, F. J., *Ind. Eng. Chem.* 31, 64 (1939).
16. Schwartz, A. M., Perry, J. W., and Berch, J., "Surface Active Agents and Detergents," II, pp. 103-120, New York, Interscience Publishers, Inc., 1958.
17. Mayhew, R. L. and Hyatt, R. C., *J. Am. Oil Chemists' Soc* 29, 357 (1952).
18. Vaughn, T. H., Jackson, D. R., and Lundsted, L. G., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 29, 240 (1952).
19. Schwartz, A. M., Perry, J. W., and Berch, J., *op. cit.*, pp. 128-129.
20. Schwartz, A. M. and Perry, J. W., *op. cit.*, p. 209.
21. Schwartz, A. M., Perry, J. W., and Berch, J., *op. cit.*, pp. 147-172.
22. Bernett, M. K. and Zisman, W. A., *J. Phys. Chem.* 65, 448 (1961).
23. McCutcheon, J. W., "Detergents and Emulsifiers, 1963 Annual," Morristown, N.J., John W. McCutcheon, Inc., 1963.
24. Stanley, J., in Alexander, J. (ed.), "Colloid Chemistry," VI, pp. 263-267, New York, Reinhold Publishing Corp., 1946.
25. Conrad, L. I., *J. Soc. Cosmetic Chemists* 5, 11 (1954).
26. Serallach, J. A. and Jones, G., *Ind. Eng. Chem.* 23, 1016 (1931).
27. Mantell, C. L. in "Natural Plant Hydrocolloids," Advances in Chemistry Series, No. 11, pp. 20-32, Washington, American Chemical Society, 1954.
28. Hirst, E. L., *J. Chem. Soc. (London)* 1942, 70.
29. Goldstein, A. M., in "Natural Plant Hydrocolloids," Advances in Chemistry Series, No. 11, pp. 33-37, Washington, American Chemical Society, 1954.
30. Beach, D. C., in "Natural Plant Hydrocolloids," Advances in Chemistry Series, No. 11, pp. 38-44, Washington, American Chemical Society, 1954.
31. Whistler, R. L., in "Natural Plant Hydrocolloids," Advances in Chemistry Series, No. 11, pp. 45-50, Washington, American Chemical Society, 1954; Deuel, H. E. and Neukom, H., *ibid* pp. 51-61.
32. Tseng, C. K., in Alexander, J. (ed.), "Colloid Chemistry," VI, pp. 629-734, New York, Reinhold Publishing Corp., 1946.
33. Steiner, A. B. and McNeely, W. H., in "Natural Plant Hydrocolloids," Advances in Chemistry Series, No. 11, pp. 68-82, Washington, American Chemical Society, 1954.
34. Black, W. A. P. and Woodward, F. N., in "Natural Plant Hydrocolloids," Advances in Chemistry Series, No. 11, pp. 83-91, Washington, American Chemical Society, 1954.

35. Federici, N. J., *Soap Sanit. Chemicals* **23**, No. 5, 35, 90 (1947).
36. Stoloff, L., in "Natural Plant Hydrocolloids," Advances in Chemistry Series, No. 11, pp. 92 100, Washington, American Chemical Society, 1954.
37. Young, A. E. and Kin, M., in Alexander, J. (ed.), "Colloid Chemistry," VI, pp. 926–933, New York, Reinhold Publishing Corp., 1946.
38. Anon., *Chem. Eng. News* 35, 78 (1957).
39. Ott, E. and Spurlin, H. M., "Cellulose and Cellulose Derivatives," 2nd Ed., pp. 927ff., New York, Interscience Publishers, Inc., 1954.
40. Whistler, R. L. and BeMiller, J. N. (eds.), "Industrial Gums," New York, Academic Press, 1959.
41. Clayton, W., "Theory of Emulsions," 4th Ed., p. 127, Philadelphia, The Blakiston Co., 1943.

42. Griffin, W. C., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **1**, 311 (1949).
43. Griffin, W. C., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **5**, 249 (1954).
44. Griffin, W. C., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs* **28**, 466 (1956).
45. Becher, P., *Am. Perfumer* **76**, No. 9, 33 (1961).
46. Ross, S., Chen, E. S., Becher, P., and Ranauto, H. J., *J. Phys. Chem* **63**, 1681 (1959).
47. Becher, P., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **11**, 325 (1960).
48. Davies, J. T., *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd*, London, 1957, 1, 426.
49. Grennwald, H. L., Kice, E. B., Kenly, M., and Kelly, J., *Anal. Chem.* **33**, 465 (1961).
50. Harva, O., Kivalo, P., and Keltakallio, A., *Suomen Kemistilehti* **32B**, 52 (1959).
51. Huebner, V. R., *Anal. Chem.* **34**, 488 (1962).
52. Becher, P. and Birkmeier, R. L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **41**, 169 (1964).
53. Gorman, W. G. and Hall, G. D., *J. Pharm. Sci.* **52**, 442 (1963).
54. Partington, J. R., "An Advanced Treatise on Physical Chemistry," IV, pp, 538–545, New York, Longmans, Green & Co., 1953.
54a. Ohba, N., *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1016 (1962).
55. Atlas Chemical Industries, Inc., "The Atlas HLB System," 2nd ed. (revised), Wilmington, Del., 1963.
56. Robbers, J. E. and Bhatia, V. N., *J. Pharm. Sci.* **50**, 708 (1961).
57. Riegelman, S. and Pichon, G., *Am Perfumer* **77** (No. 2), 31 (1962).
58. Carter, P.; *Am Perfumer* **77** (No. 4), 26 (1962); *Chem. Prods.* **25**, 111 (1962).
59. Scheller, H., *Parfuem. u. Kosmetik* **41**, 85 (1960).
60. Moore, C D. and Bell, M., *Soap, Perfumery, & Cosmetics* **29**, 893 (1956).
61. Greenwald, H. L., Brown, G. L., and Fineman, M. N, *Anal. Chem.* **28**, 1693 (1956).
62. Casparis, P. and Meyer, E. W., *Pharm Acta Helv.* **10**, 163 (1935).
63. Truter, E. V., "Wool Wax," p. 91, New York, Interscience Publishers, Inc., 1956.
64. Truter, E. V., *op. cit.*, p. 98.
65. Halpern, A. and Zopf, L. C., *J. Am. Pharm. Assoc.* **36**, 101 (1947).
66. Halpern, A. and Wilkins, W. J., *J. Am Pharm. Assoc.* **38**, 283 (1949).
67. Truter, E. V., *J. Appl. Chem. (London)* **1**, 254 (1949).
68. Tagawa, K., Iino, S., and Oba, N., *Yukagaku* **11**, 14 (1962); *C.A.* **57**, 16778*c*.
69. Sisley, J. P., Reutenauer, G., and Sicard, P., *Teintex* **14**, 361 (1949).
70. Cockton, J. R. and Wynn, J. B., *J. Pharm Pharmacol.* **4**, 959 (1952).
71. Martin, A. R. and Hermann, R N., *Trans Faraday Soc.* **37**, 25 (1941).
72. Loiseleur, J., *Compt. rend* **213**, 351 (1941).
73. Merill, R. C., Jr., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **15**, 743 (1943).
74. Lachampt, F. and Dervichian, D., *Bull. soc. chim.* **1946**, 491.
75. Kremnev, L. Ya. and Kagan, R. N., *Kolloidn. Zhur.* **10**, 436 (1948), *C.A* **43**, 7775*i*.
76. Biehn, G. F. and Ernsberger, M. L., *Ind. Eng. Chem* **40**, 1449 (1948)
77. Jellinek, H. H. G. and Anson, H. A., *J. Soc Chem. Ind. (London)* **68**, 108 (1949).
78. Kaufmann, H. P., Baltes, J., and Alberti, G., *Fette u Seifen* **55**, 670 (1953).
79. Golent, B. Ya. and Petrov, N. A., *Masloboino-Zhirovaya Prom* **25**, No. 2, 16 (1959); *ibid*, No. 3, 15 (1959).
80. Saha, A. N., *J. Indian Chem. Soc.* **28**, 23 (1951).
81. Hadgraft, J. W., *J. Pharm. Pharmacol.* 6, 816 (1954).
82. Frank, W and Denk, W., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **65**, 46 (1963)
83. Martynov, V. M., *Kolloidn. Zhur.* **18**, 443 (1956), *C.A.* **51**, 803*b*.
84. Nobile, L., *Parfums. Cosmét., Savons* **4**, 277 (1961).
85. Passedoilet, H., *Parfums, Cosmét., Savons* **4**, 350 (1961).
86. Wachs, S. and Hayano, S., *Kolloid-Z.* **181**, 139 (1962).
87. Matalon, R., *Inds. parfum et Cosmét.* **12**, 239 (1957).

88. Morrison, R. I. and Campbell, B., *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **68**, 333 (1949).
89. Walsh, C. L. and Newman, A. A., Brit. Pat. 551,298, Feb. 18, 1943.
90. Meer, G., Jr. and Meer, W. A., *Am Perfumer* **77**, No. 2, 34 (1962), No. 4, 49 (1962).
91. Chun, A. H. C., Joslin, R. S., and Martin, A. N., *Drug & Cosmet. Ind.* **82**, 164, 258 (1958), 312, 393 (1958).
92. Guess, W. L., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **49**, 736 (1960).
93. Guess, W. L., *J. Pharm. Sci.* **50**, 238 (1961).
94. Bennister, H. L., King, A., and Thomas, R. K., *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **59**, 185 (1940).
95. Mukerjee, L. N. and Srivastava, S. N., *Kolloid-Z.* **147**, 146 (1956).
96. Fain, J. M. and Snell, F. D., *Ind. Eng. Chem.* **31**, 48 (1939).
97. King, A., Brit. Pat. 519,769, April 5, 1940.
98. Mokrushin, S. G. and Sheina, Z. G., *Kolloidn. Zhur.* **9**, 285 (1947); *C.A.* **47**, 9431.
99. Mukerjee, L. N. and Barthwal, J. P., *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **207**, 17 (1957).
100. Mukerjee, L. N. and Barthwal, J. P., *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **209**, 30 (1958).
101. Mukerjee, L. N. and Barthwal, J. P., *Kolloid-Z.* **162**, 14 (1959).
102. Koretskii, A. F. and Taubman, A. B., *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **124**, 358 (1959).
103. Borisikhina, V. I and Mokrushin, S. G., *Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavodenii, Khim i Khim. Tekhnol.* **2**, 541 (1959); *C.A.* **54**, 6254d
104. Singh, D. K. and Srivastava, S. N., *Indian J Appl. Chem.* **22**, 175 (1959).
105. Mukerjee, L. N. and Srivastava, S. N., *Kolloid-Z.* **170**, 32 (1960).
106. Srivastava, S. N., *Kolloid-Z.* **173**, 137 (1960).
107. Srivastava, S. N., *Kolloid-Z.* **174**, 36 (1961).
108. Schofield, M., *Paint Manuf.* **15**, 45 (1945).
109. Anon., *Paint, Oil & Chem. Rev.* **116**, No. 13, 27, 30, 36 (1953).
110. Lifshutz, I., *Pharm. Zentrh.* **64**, 305 (1923).
111. Janistyn, H., *Fette u. Seifen* **47**, 351 (1940).
112. Muirhead, G. S., Oberweger, K. H., Seymour, D. E., and Simmonite, D., *J. Pharm. Pharmacol.* **1**, 762 (1949).
113. Bertram, S. H., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **26**, 454 (1949).
114. Tiedt, J and Trutter, E. V., *J. Appl. Chem. (London)* **2**, 633 (1952).
115. Truter, E. V., *op. cit.*, p. 94.
116. Pickthall, J., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **6**, 263 (1955).
117. Hadert, H., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **80**, 502 (1954).
118. Lower, E. S., *Drug & Cosmetic Ind.* **74**, 52, 127 (1954).
119. Halpern, A. and Glasser, A. C., *J. Am. Pharm Assoc.* **38**, 287 (1949).
120. Halpern, A. and Squeglia, N., *J. Am Pharm. Assoc* **38**, 290 (1949).
121. Janistyn, H., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **75**, 26 (1946).
122. Sisley, J. P., *Am. Dyestuff Reporter* **38**, 513 (1949).
123. Nolla, J. M. and Diaz, E., *Afinidad* **21**, 540 (1944); **22**, 31, 76, 168, 205 (1945); **23**, 541 (1946).
124. Monson, L. T., *Am. Perfumer* **46**, No. 5, 35; No. 6, 51, 53; No 9, 37, No. 10, 39 (1944).
125. Ruemele, T., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **75**, 416 (1949); *Mfg. Chemist* 25, 76 (1954).
126. Trusler, R. B., *Proc Chem. Specialties Mfrs. Assoc.*, Dec., **1951**, 127.
127. Stas-Staniban, N. and Stasse, A., *Chem. Weekblad* **54**, 727 (1958).
128. Strianse, S. J. and Lanzet, M., *Proc. Sci. Sect. T.G.A.*, No. 34, Dec., **1960**.

第七章　乳化技术

在此章中我们要叙述制备乳状液的具体措施．在前一部分讨论加入乳化剂的方式、加料次序、搅拌方式的影响等等；在后一部分将叙述现有的制备乳状液的各种设备．

制备乳状液的技术

Cobb[1]指出，一般地说，有两个途径可使乳化实现，即(1)“蛮力”，(2)“说服”．此种分类虽有说俏皮话的意味，但是却包含不少真理．也许人们会认为“说服法”可得最好的乳状液．在很大的限度内，的确是如此．但是自实用观点，多数乳状液皆是用“蛮力”——激烈搅拌制备的．

§7.1．加入乳化剂的方式　按照上面的分类，著者曾指出[2]，在四种加入乳化剂的标准方法中，只有一种，剂在水中法，可以算是蛮力的．用其他方法时，则在多数情形下，只需采用温和的处理即能产生乳状液．此四种方式如下：

1．剂在水中法．在此法中将乳化剂直接溶于水中，在激烈搅拌下将油加入．此法可直接产生O/W乳化剂．若欲得W/O型的，则继续加油直至发生变型．

2．剂在油中法．将乳化剂溶于油相．有两种方式可得乳状液：

a. 将混合物直接加入水中，O/W乳状液即自发地形成．

b. 将水直接加入混合物中，即得W/O乳状液．如欲得O/W型的，则须继续加水直到变型．

3．初生皂法．用皂稳定的O/W或W/O型乳状液皆可用此法制备．将脂肪酸溶于油中，将碱溶于水中．二相接触，在界面即

有皂生成，因而得到稳定的乳状液.

4. 轮流加液法. 将水和油轮流加于乳化剂，每次只加少量. 对于制备食品乳状液如蛋黄酱或其他含菜油的乳状液，此法特别适宜.

从事化妆品生产的人皆知有两类制备乳状液的通用方法，即所谓之"大陆法"与"英国法". "英国法"主要是上述的轮流加液法，其结果可能是相当满意的. "大陆法"是剂在油中法. 根据 de Navarre[3]的意见，"大陆法"的产品一般比"英国法"好，不过若想得到完全满意的结果，须多用一些乳化剂.

用剂在水中法所得的乳状液比较粗，颗粒大小也很不均匀. 如前所指出的，此种乳状液不很稳定. 为纠正此缺点，可于混合后用均化器或胶体磨处理之.

相反地，用剂在油中法所得的产品一般皆相当均匀，其平均直径约为 0.5 微米. 这可能是乳状液的最稳定类型.

制备用皂稳定的乳状液时，初生皂法是最好的方法. 关于此点及均化的必要性皆可用 Dorey[4]的结果（表 7-1）来说明. 他的乳状液皆含 10%橄榄油，0.5%皂，及 89.5%水，但用不同方法制备的. Ⅰ是用剂在水中法以简单的高速搅拌器制备的；Ⅱ与Ⅰ同，但混合后再加以均化；Ⅲ是用初生皂法及简单搅拌得来的；Ⅳ是Ⅲ加均化的产品. 自表中结果可见简单初生皂法的乳状液Ⅲ与均化后的剂在水中法产品Ⅱ差不多，而初生皂法再加均化可得最均匀因而也就最稳定的产品.

若不经搅拌而直接将二液体导入均化器，二法皆可得很均匀的产品. 若循环处理，可得极均匀的乳状液. 用花生油也得类似的结果.

De Navarre[5]指出，若用大陆法，油、水、稳定胶之最合适比例是 4:2:1. 此结论为 Husa 和 Becker[6] 的研究所证实. 他们用显微镜观察液珠大小并测定分层速度以决定乳状液的优劣. 用上述比例可得极好的蓖麻油及鱼肝油乳状液. 若用亚麻油或矿物油，则须增加稳定胶（金合欢胶）的量才能得好的乳状液.

表 7-1 橄榄油乳状液的颗粒分布[4]

颗粒大小的范围（微米）	该范围中颗粒的 %			
	乳状液Ⅰ	乳状液Ⅱ	乳状液Ⅲ	乳状液Ⅳ
0—1	47.5	71.8	68.5	80.7
1—2	41.1	26.4	28.4	17.1
2—3	7.4	1.4	2.0	2.0
3—4	2.1	0.3	0.5	0.2
4—5	0.1	—	0.1	—
5—6	0.7	0.1	0.3	—
6—7	0.1	—	—	—
7—8	0.6	—	0.1	—
8—9	0.1	—	—	—
9—10	0.2	—	—	—
10—11	—	—	—	—
11—12	0.1	—	—	—

以研磨法(trituration)制备这些乳状液时，最重要的一点是必须用干的乳钵及研杵．此外，初步乳状液的研磨时间也是很重要的。相反地，以下各条件则不很重要：金合欢胶的干度；最初乳状液的冲淡速度；用油和胶制备最初乳状液时的研磨是否激烈；研磨运动的方向，即左转、右转或左转右转兼而有之。

Stanko, Fiedler 和 Sperandio[7]曾研究过物理因素对乳状液形成的影响．他们所用的乳状液之基本成分如下：

重矿物油	35.0%
无水羊毛脂	1.0〃
十六醇	1.0〃
Span 80	2.1〃
Tween 80	4.9〃
蒸馏水	56.0〃

他们用了七种混合方法：

(1) 水入油——慢；

(2) 水入油——快；

(3) 水入油——不快不慢；

(4) 油入水——慢；

(5) 油水混合；

(6) 水入油——冷；

(7) 油入水——冷。

关于实验的详情，读者可参考原文。他们测定了多种物理性质；在此处最重要的是颗粒大小分布。他们的数据 列在表 7-2。虽然不完全相同，但是其差别却小得出奇。他们对此七种方法给予评价，以 1 表示最好的，7 表示最坏的方式，结果列于表 7-3。他

表 7-2 乳状液的颗粒分布[7]

乳状液	颗粒大小的范围（微米）						
	<1.9	2.0—3.9	4.0—5.9	6.0—7.9	8.0—9.9	10.0—11.9	>12.0
1	58.4	20.3	5.5	4.1	2.6	1.3	7.8
2	53.8	23.9	7.5	4.2	2.7	1.4	6.5
3	42.2	24.0	10.1	5.9	3.8	2.7	11.3
4	46.3	29.3	10.0	5.0	3.3	1.3	4.8
5	57.0	22.6	5.2	3.0	2.6	1.8	7.8
6	37.3	24.5	12.3	8.8	4.9	2.5	9.7
7	23.6	43.6	18.4	6.5	3.3	0.7	3.9

表 7-3 七法的评价（根据物理因素）[7]

因子	乳状液						
	1	2	3	4	5	6	7
原粘度	1	2	3	4	4	5	6
60 日后的粘度	7	1	6	3	5	4	2
表面张力	2	1	7	2	3	5	4
分层%	3	1	5	2	6	4	3
分层速度	5	1	6	2	7	4	3
颗粒分布							
0—3.9 微米	2	3	6	4	1	7	5
0—5.9 微米	4	2	5	1	3	6	7
一般的外观	4	1	4	3	2	6	5
重新分散的难易	2	1	6	3	4	6	5

们的结论是：制备 O/W 乳状液的最好方法是(2)，即在激烈的持续搅拌下将水相加入油相。

§ 7.2. 混合时间及技术的影响 前面已经介绍过一些关于混合技术的结果，现在要更详细一点地讨论这个问题。一般地说，有三种技术可以达到搅拌乳状液的目的：简单搅拌（推进式及涡轮式搅拌器），均匀化及胶体磨。在下面还要从过程机构的观点讨论此三种方式。

在讨论 Dorey[4]的结果时已经说过，对于最后的颗粒分布，搅拌技术至少和加料方法同样重要。他用同组分的乳状液（橄榄油：皂：水＝10:0.5:89.5）所作的另外一些实验可以更清楚的说明这一点。乳状液Ⅴ的制备是用剂在水中法，将二相分别导入均化器；Ⅵ是将Ⅴ再均化一次；Ⅶ是用初生皂法，将二相分别导入均化器，Ⅷ是Ⅶ再经一次均化的产品。颗粒分布的结果列于表 7-4。

表 7-4 橄榄油乳状液的颗粒分布[4]

颗粒大小的范围（微米）	在该范围中颗粒的%			
	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ
0—1	80.8	87.7	88.6	97.3
1—2	18.1	11.6	10.7	2.5
2—3	0.8	0.7	0.5	0.2
3—4	0.2	—	0.1	—
4—5	0.1	—	—	—

显然，使乳化剂在起作用之处形成比其他方法稍好，直接均化比先混合再均化的效率高。

Griffin[8]发表过多种 O/W 乳状液的结果以说明不同的搅拌技术与不同浓度的乳化剂对颗粒分布的影响（表 7-5）。这些结果与 Dorey[4]的一致。

Husa 和 Becker[9]将对于“大陆法”和“英国法”的研究推广以包括各种搅拌机械及均化器的效能。搅拌和均化的效率若高，“大

表 7-5 颗粒分布与搅拌的关系[8]

搅拌器类型	颗粒大小的范围（微米）		
	1% 乳化剂	5% 乳化剂	10% 乳化剂
推进式	不乳化	3—8	2—5(0.1—0.5)[2]
涡轮式	2—9	2—4	2—4
胶体磨	6—9	4—7	3—5
均化器	1—3[1]	1—3	1—3

1）50% 油，非离子性乳化剂.
2）选择合适的乳化剂及采用严格的技术.

陆法"中各组分的比例远不像"英国法"中的那样重要(§7.1).

Кремнев 和 Соскин[10] 将很浓的乳状液自毛细管压过以研究其均化作用. 例如将一个含 40 毫升苯及 1 毫升 5%油酸钠水溶液的乳状液在 1 米水头的压力下多次自一段 10 厘米长，0.5 毫米直径的毛细管压过. 经此处理后，大于 10 微米的油珠即消失，1 微米左右的油珠数目增加. 通过 12 次后，粘度增加了 2.5 倍.

Кремнев 和 Куприк[11]用此方法研究过其他乳状液. 这些体系也是很浓的，但浓度的范围较宽. 将 80—97.6 体积%的苯分散于 5%的油酸钠之中. 通过毛细管后，最多数的油珠直径虽仍是 1 微米，但多分散性则比从前低. 一个乳状液以 12 厘米/秒的线速度自毛细管压过后，它的比表面（即 1 毫升分散相的界面积）自 500米^2/毫升增至 2500 米^2/毫升. 比面积之增加只靠流过的线速度，而与毛细管的长度(25 至 100 厘米）及直径（0.36 至 1.48 毫米)无关. 在 0.3—4.5 大气压的范围内，与压力也无关. 90%乳状液的比表面增加大于 80%的. 若不用纯苯而代之以苯和液体石蜡的混合物，则苯的%越大，通过毛细管所产生的效果越显著. 用皂素、阿拉伯胶或明胶为乳化剂也有类似的结果.

Hütig 和 Stadler[12]研究搅拌对 1-甲基萘在水中的不稳定分散体系之影响. 在搅拌 30—60 分钟以后，对每个混合速度得出颗粒大小的特征分布. 将高速度搅拌得到的细分散体系，再在较低速

度下搅拌一小时即恢复成粗分散体系，由此可见导致这个分布的过程是可逆的。

Mullins 和 Becker[13]用金合欢胶和非离子型乳化剂，研究了许多油-水乳状液的均化。发现稳定性和均化性皆随均化压力的增加而增加，这与预期的相符。

嗣后，Siragusa, Husa 和 Becker[14] 自类似的研究得出结论：用两级均化器可以得到更好的效果。

Peek, DeKay 和 Banker[15] 报道了各种技术和设备的广泛研究。此工作中，使用了六种不同类型的乳化器，以乳化液体石蜡油和鳖鱼肝油，以金合欢胶、明胶和 Tween 80 及 Arlacel 80的混合物作稳定剂。他们所用样品和设备的代号列于表 7-6 中。例如，LP-TA-T 5 是指以 Tween-Arlacel 乳化剂稳定、并用分散器（0.005 英寸）制备的液体石蜡油的乳状液。

图 7-1 指示以金合欢胶稳定的石蜡油乳状液之分层速度与时

表 7-6 原料和设备的代号[15]

原　料	代　号	定　义
油	LP	液体石蜡油
油	CD	鳖鱼肝油
乳化剂	A	金合欢胶
乳化剂	TA	Tween 80-Arlacel 80
乳化剂	G	明胶
设备	WM	Wall 混合器
设备	WB	Waring Blendor
设备	T 5	Tri-Homo 分散器，0.005 英寸
设备	T 3	Tri-Homo 分散器，0.003 英寸
设备	E 5	Eppenbach 胶体磨，0.005 英寸
设备	E 3	Eppenbach 胶体磨，0.003 英寸
设备	MG3	Manton Gaulin 均化器 3,000 磅/英寸^2
设备	MG8	Manton Gaulin 均化器 8,000 磅/英寸^2
设备	HM1,700	Eppenbach Homo 混合器 1,700 转/分
设备	HM7,000	Eppenbach Homo 混合器 7,000 转/分

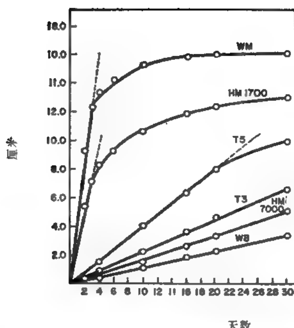


图 7-1 以金合欢胶稳定的石蜡油乳状液的分层速度与过程的关系

间的关系，此速度以分离出的乳油之厘米数与时间(以天数计) 的关系表示. 自此类曲线可用 Stokes 定律计算沉降或分层的速度(§5.1).

一般来说可得结论：在 8000 磅/英寸²工作的 Manton-Gaulin 均化器能生产出分层速率最低的乳状液.

乳状液也可用显微照相来检验，在开始时及一、二个月以后测定颗粒大小的平均值. 表 7-7 是用金合欢胶和 Tween-Arlacel 乳化剂稳定的液体石蜡油乳状液的典型数据. 表中颗粒直径的单位是微米，并列有测量的标准偏差. 自表中数据可见颗粒大小和稳定性皆有相当大的变化.

在用统计分析实验数据的基础上，他们得出结论：无论是(a)三种乳化剂之间；(b)六种乳化设备之间；或(c)不同乳化剂和设备的相互影响之间皆存在很大差别. 最后一点极为重要，这表明需要仔细分析每个乳化问题.

表 7-7 乳状液颗粒大小的平均值($\bar{x}$)和标准偏差(s)与时间的关系[15]

样品	初始		一个月		二个月	
	$\bar{x}(\mu)$	$s(\mu)$	$\bar{x}(\mu)$	$s(\mu)$	$\bar{x}(\mu)$	$s(\mu)$
LP-A-WM	13.452	15.026	9.516	18.847	16.643	20.533
LP-A-WB	5.294	2.560	5.312	1.369	5.447	1.672
LP-A-T 5	5.191	7.341	5.745	3.138	4.214	2.631
LP-A-T 3	4.018	2.271	3.941	2.391	3.734	2.156
LP-A-E 5	5.857	7.080	7.507	6.854	5.921	3.898
LP-A-E 3	5.100	1.897	6.361	7.277	5.426	2.802
LP-A-MG 3	3.562	1.990	2.801	1.940	4.058	4.131
LP-A-MG 8	4.453	1.761	4.875	3.498	4.904	5.059
LP-A-HM 1700	13.485	12.515	7.036	7.438	4.342	7.197
LP-A-HM 7000	3.815	1.390	3.799	3.063	3.367	0.976
LP-TA-WM	4.190	6.816	2.223	2.601	1.056	1.984
LP-TA-WB	2.600	5.366	2.133	0.616	1.700	0.672
LP-TA-T 5	6.070	1.819	2.785	2.458	1.843	2.454
LP-TA-T 3	4.410	3.003	4.103	3.354	1.593	2.118
LP-TA-E 5	3.900	2.698	2.855	3.724	2.033	1.678
LP-TA-E 3	4.300	3.719	1.748	2.032	1.892	1.885
LP-TA-MG 3	1.400	0.399	1.320	0.478	1.086	0.324
LP-TA-MG 8	1.030	0.262	0.930	0.442	0.918	0.175
LP-TA-HM 1700	3.880	3.139	2.228	2.600	1.520	3.233
LP-TA-HM 7000	2.091	2.223	1.815	0.488	1.457	0.531

Benson、Griffin 和 Truax[16] 对制备乳状液时涉及的各种不同参数作了更细致的统计研究. 在此研究中，六个制备变数的重要性是借助于两级因素的设计（有一个变数是在三级因素下研究的）来考查的. 所研究的变数是：加入的次序(油-水，水-油)，乳化剂的位置(油相、水相)，乳化剂浓度(1.0，2.5%)，水的比例(90、50、30%)，制备温度（25°，>0°C）以及搅拌的类型(推进搅拌器、Eppenbach 均化器).

虽然对每组乳化剂-油，这些变数的可能组合有 96 个. 但利用统计方法可以只用 12 个可能的组合来考查六个因子的重要性.

12个实验方法列于表7-8. 使用了化学类型很不相同的四种油相：石蜡矿物油，棉子油，油酸和甲基苯基硅油. 所用的十三种表面活性剂，其中有正离子型和负离子型的各一种，其他皆是非离子型的.

表 7-8 乳状液统计研究中所用的实验步骤[16]

方法号数	加入次序	乳化剂位置	乳化剂浓度 (%)	水 (%)	温度 (℃)	搅拌方法
1	OW	W	1	90	25	推进搅拌器
2	WO	W	2.5	90	70	推进搅拌器
3	OW	O	1	30	70	推进搅拌器
4	WO	O	2.5	30	25	推进搅拌器
5	OW	O	1	50	70	推进搅拌器
6	WO	W	1	30	25	均化器
7	OW	W	2.5	30	70	均化器
8	WO	O	2.5	50	25	推进搅拌器
9	OW	W	2.5	50	70	均化器
10	WO	W	1	50	25	均化器
11	WO	O	1	90	70	均化器
12	OW	O	2.5	90	25	均化器

活性剂是：乙基鲸蜡吗啡啉硫酸盐(CEMES)，异丙基铵十二烷基苯磺酸盐(IPADBS)，聚氧乙烯(100)硬脂酸盐(POE-100-S)，Myrj 45，Brij 35，Renex 678*，Tween 60，Tween 80，Tween 81，Span 20，Span 60，Span 80 和 Span 85. 所得乳状液按乳状液的类型来评价，其稳定性在10分钟、一天和一星期后用目测来评价，用相对的数值表示，数值越大，稳定性越高.

表7-9中是以Tween 60稳定的矿物油的乳状液之结果，使用了12种制备技术. 在方法10中，由于乳状液极不稳定，未能确定乳状液的类型. 自表中数据可见这些制备参数的影响程度.

他们得出的结论如下：在所用统计标准的基础上，所研究过

* 一种聚氧乙烯烷基芳基醚的商品名称——译者注.

表 7-9 矿物油/水乳状液的典型结果[16]

方法号数	水(%)	外 相	稳定性		
			初 始	24 小时	一星期
1	90	W	4	4	4
2	90	W	4	4	4
11	90	W	5	4	4
12	90	W	4	4	4
5	50	W	4	4	4
8	50	W	4	4	4
9	50	W	5	4	4
10	50	?	2	2	1
3	30	O	2	2	1
4	30	O	2	2	2
6	30	O	2	2	1
7	30	W	9	5	4

的体系中约不到一半表明制备参数有很大关系。一般地说，O/W 乳状液比 W/O 的更稳定，而决定乳状液稳定性最重要的是油的性质和乳化剂的性质。可惜所用的统计方法还不能计算不同参数间的相互影响，这类研究可能会得出某些不同的结论。

§ 7.3. 乳状液类型 与上面所说的工作相联系，乳化设备的性质对乳状液类型的影响也曾是研究的课题。Дворецкая[17,18] 报道了当空气通过水和油的体积比为 1:1 的混合物时，在能被水润湿的玻璃容器中形成了 O/W 乳状液；但若使用不为水所润湿的塑料器皿时，则就形成 W/O 乳状液。

在进一步的研究中，变压器油或煤油与油酸钠、石油环烷甲酸钠、丁酸钠或石油树脂的水溶液的混合物，若在玻璃筒中用玻璃活塞搅拌，皆得到O/W 乳状液。若用憎水的塑料活塞和筒，则得到 W/O乳状液。在塑料容器中石油环烷磺酸钠的浓度若小于 0.5—1.0% 则形成 W/O 乳状液，而若浓度为 2%，则形成 O/W 乳状液。Дворецкая 的结论是混合用容器的选择性润湿决定乳状液的类型，而乳化剂决定其稳定性[18]。

另一方面，在石油乳状液形成的研究中，Беньковский 和 Заворокин[19] 发现与 Дворецкая 的结论相反的情况.在铁容器中用铁活塞或在玻璃容器中用玻璃活塞，将原油的三种样品（树脂状的、石蜡状的和混合的）与水或 NaCl 水溶液搅拌. 除了一个例外都产生 W/O 乳状液. 但在玻璃容器中达到稳定的乳化作用需要的时间较长，即 17 分钟对 6 分钟. 所需时间随水-油的比例而增加；在铁容器中，还随着水相中 NaCl 的浓度而线性上升.

Jürgen-Lohmann[20] 叙述了在一个装配有玻璃搅棒的全玻璃乳化设备中，二甲苯在有土耳其红油的水相中以及石油在油酸钠

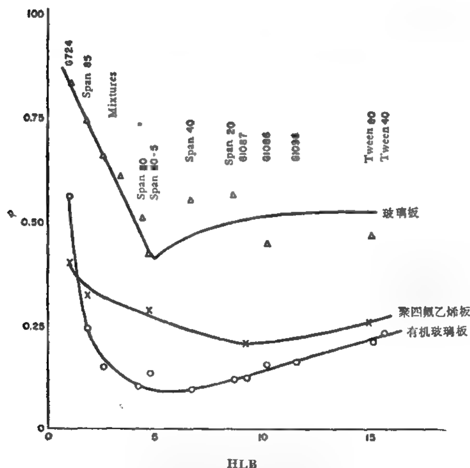


图 7-2 变型浓度与 HLB 和乳化器材料的关系[21]

水溶液中的乳化实验．运转速度可达到4000转/分．结果说明在乳状液中液珠的半径随着搅拌速度的增加以及乳化时间的增加而减小，并且还与乳化剂的组成有关．这与上面其他研究者的结果相符．在一定时间后（在上述实验中为10—20分钟）即达到极限半径．

Davies[21]用前面谈到过的连续乳化器（§5.8）研究了乳状液的变型与HLB的关系，发现剪切板的材料也有影响．图7-2中是用玻璃、聚四氟乙烯和有机玻璃等板时变型浓度和HLB的关系．很易看出对一定的油/水浓度所得到的乳状液之类型显著地依赖于乳化器表面的性质，这与Дворецкая的结果相符．

一些基本研究

虽然早期关于乳化物理的研究多数是讨论特殊例子的，其普遍意义不大，但是这些文章中却记载着大量有用和有意思的事实．在Berkman和Egloff[22]及Clayton[23]的书中对这些工作皆有总结．在此处，我们只讨论利用注口(orifice)、高剪力、超声波技术和简单震动这几种方法使一液体在另一液体中生成乳状液的一些较近的基本研究．

§7.4. 注口混合 Richardson[24]研究过将一种液体射入另一液体以成乳状液的条件．一个最重要的条件是流速．控制液体喷注分裂的是惯性力和粘滞力．欲使喷注分裂得很好，速度必须超过一个临界值V_0．这个数值可自Ohnesorge[25]公式求得：

$$\eta_1/(\rho_1\gamma_i D)^{1/2}=2000(\eta_2/V_0\rho_1 D)^{4/3} \qquad (7.1)$$

其中之D是喷嘴直径，ρ_1和η_1是内相（即喷出的液体）的密度和粘度，γ_i是界面张力．

表7-10是Richardson[24]对一些体系用式(7.1)所算得的临界速度．图7-3和7-4很清楚地表示出在低于和超过临界速度时的分裂情况．

若自颗粒分布的结果，如自图7-3和7-4所得的，绘出累加曲

表 7-10 自 Ohnesorge 公式所得之临界速度[26]

液　　体	V_{cr} (厘米/秒)		
	D=0.1 厘米	D=0.15 厘米	D=0.275 厘米
苯胺/水	70	50	19
苯胺/盐水	89	70	26
苯/水	100	70	25
石蜡/水	150	110	90



图 7-3　在临界速度以下喷出液体之分裂[21]

线，即得图 7-5 型的曲线．在此图中 A 线代表超临界速度的分布，B 线代表低于临界速度时的分布．在此种曲线上可自 50% 的截线读出液珠的平均直径．Richardson 研究过多种体系．以它们的



图 7-4 超过临界速度时喷出液体之分裂[24]

Reynold 数 $\frac{Vd}{\nu}$之对数与 $\log \nu/\nu_0$ 作图，得到一个直线〔V 是流出的线速度，d 是液珠的平均直径，ν 是其动力粘度(即 η/密度)，ν_0 是外相的动力粘度〕.此线可用下述经验公式代表之[26]：

$$\left(\frac{Vd}{100\nu}\right)^{5/4}=100(\nu/\nu_0) \tag{7.2}$$

Richardson 指出，若用此法制备指定平均直径的乳状液，可用式(7.2)计算所需要的喷出速度，倘若已经知道 ν 和 ν_0。在工业中所用的多数喷射法中，喷射速度皆远大于临界值，故式(7.2)应可应用。

在此处可以提一下 Clay[27] 的实验．他用泵使乳状液在湍流

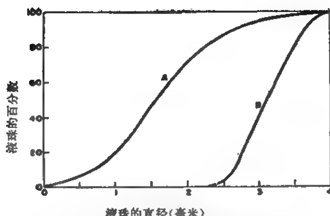


图 7-5 图 7-3 及 7-4 中颗粒大小分布的总曲线
左线是图 7-4 的， 右线是图 7-3 的[24]。

下通过一个直径为 4 英寸的玻璃管以“精制”之(即使液珠平均大小减小)。湍流将一种液体拉碎，使其进入另一液体．在他的实验中Reynold 数自 5×10^4 变到 5×10^5 .改变流速，Reynold 数就随着改变，液珠的颗粒分布也改变了． 此种改变与玻璃管壁上的液层厚度及其中的液珠数目成正比．增加 Reynold 数可使液珠分裂，降低 Reynold 数则有利于液珠的聚结．

近年来，由于对液-液萃取法的兴趣，出现了许多有关多相体系混合的文献．这些结果大都发表在化学文献上，但并不总是能明显地应用于乳状液体系。

例如，Keith 和 Hixson[28] 曾对许多有机液体在水中的液珠分裂作过基本研究．用照相法研究了喷嘴形状、长度和液流速度对所成界面的类型之影响．图 7-6 是水-甲苯体系的液珠大小分布和液流速度 U_V(厘米^3/秒)的典型关系．在此研究中，所用的玻璃喷嘴长 3 英寸，内径是 4.33 毫米。

在此情形下，显然流速越大所得的液珠越小，但液珠大小分布则越宽。主要的结论是：产生出来的界面总面积随喷嘴流速的增加而增大，并达到极大值．在此极大值时的流速略低于喷注入水相时有最大伸展时的流速。

Christiansen 和 Hixson[29] 在后来的研究中还考虑了加进第三

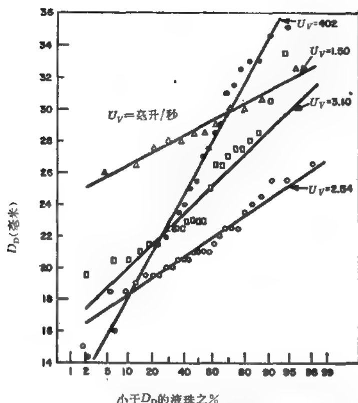


图 7-6 甲苯在水中的液珠大小 (D_D) 分布与喷速的关系[28]

组分，即表面活性剂的效果．因流速与液珠分裂的关系中增加了界面张力这一因子，故可预期有相当大的影响．

事实正是如此，但因界面上的表面活性组分未达平衡，故其影响与理论预期并不完全相符．正如在第二章中所曾指出的，界面张力常有相当长的时间效应；对于此处所讨论的体系，甚至远远不到 1 秒钟的时间效应也会有很大影响．曾发现小的溶质分子（即能很快扩散到界面的分子）影响最大，这个事实支持了上述看法．

Гельперин 和 Вильниц[30] 曾作了类似的研究，得出平均液珠大小 d 与喷嘴直径 D 之比的一般关系如下：

$$d/D = 4600(K^{0.42}/\eta_N Re^{0.504}) \qquad (7.3)$$

其中 K 是与流速、二相的表面张力之差和粘度有关的一个无因次量，η_N 等于$(\eta_M+\eta_F)/\eta_F$（η_M 是介质粘度，η_F 是流动液体的粘度），

Re 是 Reynold 数。

Scott,Hayes 和 Holland[31] 曾用注口混合器研究了 W/O 乳状液的形成，如水在煤油中。他们指出在高 Reynold 数 (10,000—45,000)时形成的界面积随水的体积分数和注口截面上动能变化的增加而增大。遗憾的是，在这个其他方面颇有意思的研究中，没有考虑表面活性剂的影响。

§ 7.5. 高剪力作用 Taylor[32] 曾自流体力学的原理导出油珠半径与剪速、界面张力及二相的粘度等参数之间的一些有用的关系。在低速度下关系近似地成立：

$$(L-B)/(L+B)=F \tag{7.4}$$

式中之 L 是在实验情形下最大油珠的半径，B 是最小油珠的半径，F 是一个与粘度、界面张力及油珠半径皆有关系的无因次数量，它和流速成正比。在剪力之下，油珠变形，成了长膜，最后分裂成更小的油珠。在他的文章中有说明此种情形的照片。Tomotika[33] 和 Oka[34] 曾根据此类模型作过数学研究。

近来 Кремнев 和 Равдел[35] 重新考虑了这个问题。他们假设在剪力之下，大油珠变成圆筒的形状，其高与半径之比例是 K。此圆筒会自动分裂成两个小油珠(其半径的比例是 n:1)，倘若油珠的总面积小于圆筒的面积；这就是说，参数 $\beta>1$：

$$\beta=[2(n^2+1)/(1+K)][3K/4(n^2+1)]^{2/3}>1 \tag{7.5}$$

当 $K=2, n=1$ 时，形成两个油珠的可能性最小；若 $0.2<n<5$，则其几率几乎与 n 无关。一个更近乎实际情况的模型是椭球。若其轴比是 K，则

$$(n^2+1)K^{1/3}/(n^3+1)>1 \tag{7.6}$$

时，扁圆(oblate)椭球将自动地分裂为二球；若

$$(n^2+1)/(n^3+1)K^{1/3}>1 \tag{7.7}$$

则长圆(prolate)椭球将自动分裂为二球。他们也考虑过自一个椭球分裂成许多小球，或一连串地分裂出许多小球的条件。

更近的工作中，Rumscheidt 和 Mason[36] 研究了在剪力和双曲线流动条件下，液珠的变形和破裂。在能发生双曲线流动的仪器

中，液体受四个对称的滚筒的剪力作用*，而沿双曲线途径流动。

他们将 Taylor[32]的结果加以推广。基于式(7.4)的变形定义，用 Taylor 的变形公式，他们指出：

$$D = Ff(p) = E \tag{7.8}$$

其中 E 是粘滞力与表面张力之比，

$$F = Gb\eta_0/\gamma;\ f(p) = (19p+16)/(16p+16);\ E = Ff(p) \tag{7.9}$$

其中 G 是剪速，b 是未变形液珠的半径，η_0 是连续相的粘度，γ 是界面张力。p 等于 η/η_0，即分散相与连续相的粘度之比，在讨论乳状液粘度时已曾提到过。

当由于液珠界面上的剪力所引起的压力降大于使液珠聚结的表面张力时，液珠即破裂。Rumscheidt 和 Mason 指出无论是剪流还是双曲线流，皆有临界变形：

$$D_B = E_B = \frac{1}{2} \tag{7.10}$$

大于此值时，液珠即破裂。此工作的一个有意思的方面是：观察了液珠所呈现的各种形状与体系参数之关系。图 7-7 是 Rumscheidt 和Mason 所得照片示意图，说明了液珠分裂与粘度比 p 的关系，p 值在 2×10^{-4}—6.0 之间。在 $p=0.7$ 时[图 7-7(C)]，液珠被拉成长条但并不分裂。若 $p=6.0$[图 7-7(D)]，液珠只变成椭圆形。图 7-8 指示悬浮在水中的邻苯二甲酸环己酯液珠分裂的实际过程($p=2.2$)[36a]。

Taylor[32]曾注意到，在形成长液线后，除去剪力，此线在短时间内保持稳定，随后很快分裂成许多小液珠。Rumscheidt 和 Mason[37]根据 Tomotika[33]的理论进一步研究了这个现象。根据这种处理，浸在另一液体中的半径为 R 的无限长的液线表面上，波长为 λ 的对称毛细驻波之增长可以下式表示：

$$\epsilon = \alpha \sin\left(\frac{2\pi x'}{\lambda}\right) \tag{7.11}$$

---

* 此四个滚筒的转速相同，但相邻两个滚筒的转动方向相反——译者注。

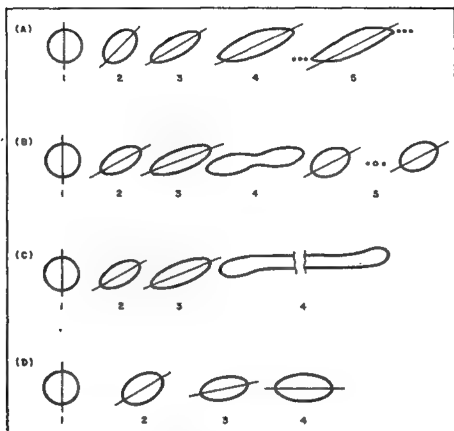


图 7-7 剪流时液珠分裂的示意图[36]

其中 x' 是沿液线轴的距离，ϵ 是该点的湍动，α 是波的振幅。在 $\lambda>2\pi R$ 时，湍动引起界面积减小，因此 α 有自发增大的趋势；$\lambda<2\pi R$ 时，情况相反，湍动被阻尼。湍动的增长可表示如下：

$$\alpha=\alpha_0\exp(qt) \tag{7.12}$$

其中 t 是时间，α_0 是 $t=0$ 时的振幅；q 是增长因子，是一个与界面张力、连续相粘度、液线半径、粘度比和无因次参数 $2\pi R/\lambda$ 有关的复杂函数。

原则上说，各种波长的波都是可能的；但分析结果指示，只有一个波长(λ_m)是主要的。当湍动振幅等于 R 时，液线挟断而分裂成半径为 b_0 的液珠，液珠中心相距 λ_m。这是在 t_b 时间之后发生

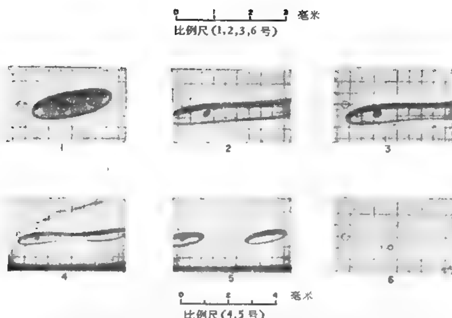


图 7-8 在剪力下邻苯二甲酸环己酯液珠在水中破裂的照片 ($p=2.2$)[38a]

的情形,t_b 的公式是:

$$t_b=\frac{1}{q}\ln\left(\frac{R}{\alpha_0}\right) \tag{7.13}$$

假设体积不变,即可计算液珠半径 b_0:

$$b_0=\left(\frac{3\,R^2\lambda_m}{4}\right)^{1/3} \tag{7.14}$$

图 7-9 指示湍动增长和随后发生液线断裂成液珠的现象。

这个理论只需稍加修改即可应用,但若有表面活性剂存在时,理论的预示就不很准确,这可能是因为形成了粘性界面膜。

§ 7.6. 简单混合 关于简单混合的一些基本研究,能应用于乳状液体系的为数不多,但在近来的文献中却有一些有价值的讨论。

Auerbach[38]和 Кудрявцев[39] 皆讨论过空化作用 (caviation) 在工业中的应用,包括乳化的应用。后者研究了用过热蒸汽流喷射所产生的空化效应。用这个方法制备的乳状液,经显微照相检定,其液珠小于 5 微米。

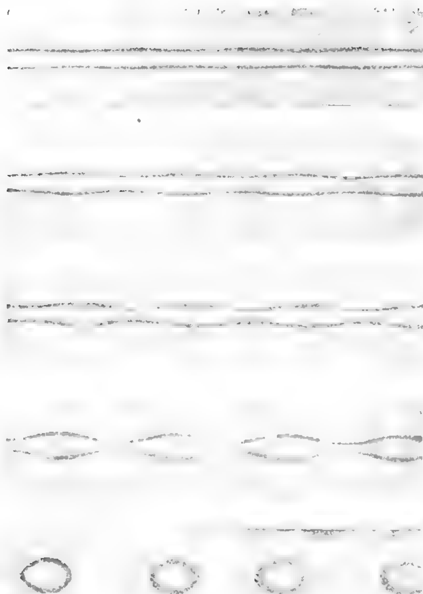


图 7-9 毛细波引起稳定液线的破裂[87]

Rodger, Trice 和 Rushton[40]曾研究过搅动对许多液-液体系界面积的影响。所得数据可用经验公式表示，发现与二相密度差有明显的指数关系。在临界叶轮转速时，会发生变型。

Laity 和 Treybal[41]曾研究空气-液界面不存在时，搅动两相体系的动力学。他们发现，此种界面消除后所得出的一些关系，对无挡板容器的工业扩大有动力学的相似性。但对有挡板的容器，则有一些差别。

Shinnar 和 Church[42]在统计基础上讨论了混合的放大。

对处理非牛顿型液体的搅动问题，Metzner 和 Otto[43] 有重要贡献，显然，在许多乳状液的应用中，这是很有意义的。

Sullivan 和 Lindsey[44]研究了借光散射法测定颗粒大小来描述特徵搅动作用的可能性。他们的结果指出，对液珠直径范围在 1.0—5.0 微米的体系，用这个方法研究搅动作用是成功的。对于大多数乳状液体系，这是有用的范围。

早期的一些有参考价值的研究和评论可参看Belani[45], Brancker[46] 和 Gerö[47] 等人的文章。Rushton[48] 评论过螺旋桨式混合器的应用。

§ 7.7. 超声波乳化 虽然搅拌和剪切是制备乳状液的最老也是最简单的乳化方法，但是它们并不是唯一的机械方法。远在 1927 年，Wood 和 Loomis[49] 就已经利用超声波以制备乳状液，他们所用的频率是200,000周/秒(一般人的听觉极限约为15,000周/秒)。

Alexander[50]指出，有四种通用方法可以产生有足够能量的超声波：

1. 压电效应. 有些晶体在电场中会收缩，晶体皆有天然的振动频率，若使与此频率相同的交流电流通过晶面，即可得极强的振动。

2. 电磁效应. 此法的原理和利用动线圈扬声器以产生声波的原理一样。

3. 磁致伸缩效应(magnetostriction). 有些铁磁性金属，特别

是镍，在磁场中能改变其长短，若将一根金属棒放在交流电场之中，其频率与金属之天然频率一样，即可得大振幅的振动。此法比前二方法好，因为振动部分的本身不带电流，故可直接放在水中。

4. 机械效应。此法的原理和管风琴的一样。显然地，欲在液相中建立此种声波并非易事，一个解决的方法是利用所谓的 Pohlman哨子(§7.16)。

这些方法所产生的能量皆是足够高的，故 Bull 和 Sollner[51] 能不用任何乳化剂以制成汞在水中之稳定乳状液。Sollner 和 Bondy[52]进一步研究此种效应。他们认为金属在水中形成乳状液的机理与通常液体体系的不同。

Sollner[53]曾指出一件重要的事实：在真空中或在足够高的压力下，不能用声波制备油水乳状液，即使体系中有高效乳化剂，仍是如此。此外，在较低频率(30 千周/秒)所成之乳状液，遇到高频(400 千周/秒)声波即破坏。

Sollner 和 Bondy[52]用空化概念来解释形成液-液乳状液现象。一个声波经过一液体时，能将后者压缩及伸长。若伸长不多，液体中又无气体，即无任何事项发生；但液体若为气体所饱和，即有气泡出现，实际的情况似乎是在振动的影响下液体破溃了，这个破溃使液体中产生空穴。

Rayleigh 曾计算了一个气泡在液体中消逝时所生之压力。计算结果指示，此压力可达数千大气压。这样大的压力自然可以产生多种机械效应，包括剪切在内。

另一方面，这些效应所引起的激烈搅动能增加分散的液珠互相碰撞的次数，从而增加聚结的可能性。Roth[54]曾指出，实际过程所表现者是此二效应竞争的总结果。欲得乳状液，须选择操作条件及频率，使分散作用占上风。我们当然也可以选择对聚结有利的条件，这就是说，超声波也可作破乳的工具。

Audouin 和 Levavasseur[55]曾研究过超声波对植物油的乳化作用。他们发现若是输入的能量足够高，压力足够低，即有空化，因而也就有乳化作用，否则会发生破乳现象。乳状液的类型决定

于所用的频率，而与乳化剂无关。早期结果已证明，某种频率可导致破乳，前进波比驻波效率高，低温度及乳化剂对乳化有利。

用超声波法制备乳状液的最详细研究是近来 Beal 和 Skauen[56]所作的。他们研究各种参数与颗粒分布的关系。一个重要的因子是超声波对乳化剂本身的作用。他们发现，用超声波处理几分钟之后，有些乳化剂溶液的粘度显著降低。他们认为这不是因为有化学分解，而是因为溶液中凝胶结构的破坏。有时此种粘度降低有坏影响，故应对之注意。

他们还研究过乳化箱的类型和样品对换能器的取向之影响。如我们可能预期的，在超声的半波长倍数之处乳化作用最大。

此外他们也研究处理的时间和乳化剂类型的影响。对他们的体系，硬皂是最好的乳化剂，三分钟后乳化即完全。他们的结果见于图 7-10。此图表示平均立方根直径与处理时间的关系。

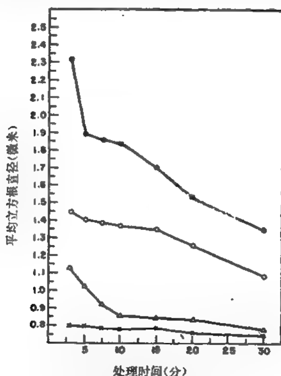


图 7-10 超声波处理时间对液珠的平均立方根直径之影响[56]
用硬皂 USP 作乳化剂

Piffault, Mounier, Blanquet, Dallies 和 Meyniel[57]发现，若超声波频率为 288、577 和 958 千周，辐射压为 4—8 瓦/厘米^2，O/W 型和 W/O 型乳状液皆可能产生，但 W/O 型乳状液的液珠大小不均匀，而且总是比 O/W 型乳状液的颗粒大。

Allinson 和 Richardson[58]研究了超声波在乳状液中的传播。他们研究了苯/水、水/苯、苯/水-甘油和苯-四氯化碳/水等体系的乳化作用。水中加甘油是为了改变粘度，苯中加四氯化碳是为了使油相密度等于 1。

他们测量了频率为 2 和 6 兆周的超声波的衰减和散射。如果假定乳状液是其各组分的一个均匀混合物，则在乳状液中的声速可以根据 Urick 和 Ament[59] 的比较简单的考虑来计算。对两相密度差很大的体系和(或)在高频率情况下，计算结果与事实颇相符。在另一些体系中，则出现了偏差，这可能是声场中质点脉动的结果。

Rajagopal[60]曾测定了用超声乳化所制备的乳状液之颗粒大小分布，并和其他乳化技术所得结果比较，他们发现颗粒大小与胶体磨所制得的相似，但延长乳化时间，乳状液有变粗的倾向。

正如前面已经指出的，这个现象可能是由于在超声乳化时，分散和聚结同时发生。Krishnan, Venkatasubramanian 和 Rajagopal[61]对此作了研究。乳化总速度可用下式表示：

$$d(Vc)/dt = A\alpha - \beta V c^n \qquad (7.15)$$

式中 V 是乳状液体积，c 是内相浓度，A 是界面面积，α 和 β 是常数，根据聚结步骤是单分子的还是双分子的，n 等于 1 或 2。如果乳状液很稀，V 可当作是常数，若 n 等于 1 则

$$c = c_{\infty}[1 - \exp(-at)]; \quad c_{\infty} = A\alpha/V\beta; \quad a = \beta \qquad (7.16)$$

若 n 等于 2，

$$c = c_{\infty}\tanh bt; \quad c_{\infty} = (A\alpha/V\beta)^{1/2}; \quad b = (A\alpha\beta/V)^{1/2} \qquad (7.17)$$

他们考虑了这些参数随超声能的变化，发现有一临界能存在，超过此临界能时，只有分散作用。

在另一文中，他们详细地叙述了研究超声乳化的实验步

聚[62]。

Недужий[63] 研究了超声强度对乳化过程方向的影响，发现O/W和W/O型体系，其开始乳化所需强度是不同的。也曾观察到在延长乳化时间时，乳状液会变粗的现象[64]。

有关超声能的产生和应用的理论，特别是在乳化作用中应用，读者可参看 Richardson[65]，Crawford[66]，Hueter 和 Bolt[67] 和 Goldman[68] 的专论和 Arnold[69]，Speyer[70]，Sollner[71]，Alexander[60]，Roth[64]，Недужий[72] 和 Littlewood[73]的评论。

§ 7.8. 自发乳化 有时乳化过程并不需要机械搅拌，甚至可以违反地心吸力的要求而向下移动，如较轻的油自发地乳化于较重之水中。此现象是 Gad[74] 在 1878 年发现的。对此现象，McBain[75] 曾举出三种可能的解释。

第一种是 Quincke 提出的。他认为溶质引起的界面张力降低集中在某些区域，因而发生了很激烈的展开，产生的湍流将上面的液体冲散而将液珠包起。

第二种解释是 Гурвич 为解释含环烷酸的石油在碱水中自发乳化而提出的。他认为溶质扩散过界面时若带着溶剂分子即导致自发乳化。Raschevsky[76] 支持此种说法。

为解释为何纯有机液体放在表面活性剂溶液上面时会自动变成小球，Kaminski 和 McBain[77] 提出第三种解释。他们证明，将二甲苯放在不很稀的十二烷基胺盐酸盐溶液上面，就会自发乳化。在许多时候可以看见纯液体很激烈地分裂。这些乳化了的液珠是为一层表面活性物所包围的纯液体。他们认为，所需要的能量来自表面活性物在界面上的吸附和有机液体在活性化合物的水溶液中之加溶作用。

他们还报告过苯、甲苯、苯和环己烷在 0.2 N 十二烷基胺盐酸盐水溶液上皆会自发乳化。乳化的速度和乳化层的厚薄皆按照下列次序降低：环己烷，苯，甲苯，二甲苯，苯。这也是溶度与加溶作用的递减次序。在另一方面，最稳定的乳状液是苯的，而最不稳定者是环己烷的。Kaminski 和 McBain 相信，自发乳化和溶度及加

溶作用是平行的。

近来 Hartung 和 Rice[78] 重复了这几个实验。他们发现，二甲苯在十二烷基胺盐酸盐溶液上面并不自发乳化，倘若这个表面活性剂是经过很小心纯化的。但是若摇荡之，仍能成稳定的乳状液。他们还发现，即使摇荡，不饱和胺盐的溶液也不能成乳状液，但是若将其与纯化过的十二烷基胺盐混合，则此溶液能自发乳化二甲苯。他们用多种有机液体试验纯化过的十二烷基胺盐，皆无自发乳化现象发生。因此他们得了这样的结论：十二烷基胺盐中必须有些杂质，推测是不饱和物，才能自发乳化碳氢化物。也可能象 Kaminski 和 McBain[77] 所提出的，Quincke 提出的简单机理就可以解释此种现象。

在此处可以提一提 Matalon[79]的工作。他发现 Nujol 中若有胆甾醇，就可以在较稀的十二烷基硫酸钠中自发乳化。此结果与上面[78]所说的和 Schulman 及 Cockbain[80] 的结果相符。

Kling 和 Schwerdtner[81] 对于自发乳化作过一项很有意思的研究。他们将直径约为 0.3 毫米的油酸滴放在玻片上，将其悬于十一种不同表面活性物的水溶液中，在显微镜下观察并给它们照相。有时自发乳化像腐蚀变化似的很平静地进行，自油珠的外围向内发展，整个油珠并不平移或搅动。也有些时候油珠振荡得很激烈，最后导致碎裂。前者像 Quincke 所说的机理，而后者则像是 Гурвич 的。在原文中有七十八张显微照相图。

根据他们的研究，Stackelberg, Klockner 和 Mohrauer[82]认为自发乳化可能与负界面张力有关。他们测定含 5—20%长链脂肪酸的油层与碱水间的界面张力，发现 pH 升至 9 时，界面张力急剧下降；pH 在 9—12 时，张力是负的；pH>12 时张力又上升。在 50°C以下，含 10%油酸的油在 pH 为 9—12 的碱水中自发乳化；在 0°C以下，则油酸量低至 2% 仍能发生。他们认为颗粒的大小是为各种表面力之间的平衡所决定的。

负界面张力的概念是有些勉强的。Manfield[83] 的仔细研究指出并不需要这个概念。他用无柄液滴法(§10.10)测定油酸自油

滴传入周围碱水(pH 9.7—13.0)的过程中界面张力如何改变。如此得来的界面张力值皆是正的，但很小。酸传出时，张力才有0.03至0.10达因/厘米，但油中只有少量之酸时，又升到2—3达因/厘米的平衡值。决定传递速度的显然是酸在油相中的缓慢迁移。在另一方面，水相的pH或离子强度若很高，对传递及自发乳化皆有抑制作用。酸的传出速度并不绝对均匀，油滴较薄部分酸的浓度很快下降，因此油滴各部分的浓度并不完全一律，这就产生了界面张力差而使油滴形状变化不定。在此情形下自发乳化即发生，因为油自低张力的区域流走了。因此在这个体系中自发乳化的原因是油酸的转移而不是负界面张力。

虽然在许多例子中一个乳状液的分散度会慢慢地降低(§3.1)，有时还降低得相当快(§5.11)，但是相反的现象却不常见。当然，若是乳状液的分散度会增加，这就可以当作自发乳化的一个特例。Vándor[84]报告过这样的结果，若将含苯酚30%，油酸钠3%，二甲苯67%的体系用水冲淡，最初得粗乳状液。但是静置之后，它能变成细的。这种分散度自发增加的现象很容易观察，并可用颗粒分析证实之。无论是一步还是分为几步达到最终的冲淡程度，对于乳状液的分散度皆不生影响。

Van der Waarden[85]研究过碳氢物在烷基芳香基磺酸钠的水溶液中之自发乳化。他测量乳状液的表面张力以确定表面活性剂在油-水二相间的分配。结果指出在自发乳化的过程中，有一部分原在油相中的磺酸盐进入水相。在界面层中的与在水相中的磺酸盐成吸附平衡。此过程的一个可能机理是水分子钻进烷基芳香基磺酸钠胶团的层状结构中，将其裂开而形成水-油界面。

一个有意思的常与自发乳化有联系的现象是所谓的“斥珠(kicking drop)”，倘若一个液珠在浸入另一液体中的毛细管尖端形成，可以观察到液珠的剧烈振动，同时在液-液界面有乳状液形成。

然而，Haydon[86]曾确定“斥珠”现象与在液珠周围溶质分布的不均匀有关，而与自发乳化现象无内在联系。

Davies 和 Haydon[87] 指出，悬在含有 11%乙醇和 0.006%水(体积百分数)的甲苯中的水珠，在自动乳化时有剧烈的“斥珠”现象。但若在水相中加入浓度很低的十二烷基硫酸钠 (0.0008 M)，即可完全阻止“斥珠”现象，但自发乳化仍继续进行。

通过一系列的实验，这些研究者证明，McBain[75] 提出的三种机理中任一种都能在一定情况下起作用。对于癸烷基硫酸钠溶于一相中，而十六醇溶于另一相中的体系，他们证明负界面张力是存在的。但是，他们的结果指出，Hartung 和 Rice[78] 关于自发乳化时需要第三组分的结论，并不一定可靠。

Kroeplin 和 Neumann[88] 曾研究了界面湍流起主要作用的体系，在乙酸乙酯/乙酸/水体系中，乙酸扩散穿过界面会引起自发乳化所需要的湍流。Neumann[89] 曾分析此过程与界面曲率的关系，并导出了一些热力学关系，这些关系指出，乳化了的液珠从界面喷出时，会发生吸附作用，而且吸附随曲率而增加。根据这种观点，物质喷出是自供的振动过程 (self-sustaining oscillatory process)。

在和自发乳化有关的现象中，展开系数的作用可能还没有得到足够的认识。例如在联系展开系数和所需的 HLB 值的实验中(§6.27)，曾注意到液面上不能展开的液珠(即有负的展开系数)，在短时间之后，其周围就会有一层自发形成的乳状液云雾。因为这个现象也与体系有一个合适的 HLB 值有关，所以是不足为奇的。但是这些参数之间的相互关系还需要研究[90]。

所谓能乳化的浓液并不严格地相应于自发乳化，但却是大量生产中重要物质的乳化过程中之重要组成部分。Gilbert[91] 讨论了与这个现象有关的一些因素。

图 7-11 是能乳化的浓液制备乳状液的一个动人例子，它说明了一种所谓的“开花(bloom)”现象。在此例中，能乳化的浓液是将一种农用化学试剂和乳化剂一起溶于煤油中而制得的。因为这个混合物的密度比水大，故加入水中，即沉水底。只要轻微搅动，便会因界面的激烈湍动而形成高分散度的乳状液。

Viallard[92] 定性地评论了自发乳化的现状。



图 7-11 农用乳剂的自发乳化("开花"现象)

§ 7.9. 微乳状液 从表面化学观点看，一个与其有关的现象是微乳状液的存在。第三章中曾讨论过 Bowcott 和 Schulman[93] 早期关于透明乳状液的工作(§ 3.4)，Schulman[94] 曾研究了这类液珠大小范围是 100—600 埃的乳状液，它与普通的乳状液（或叫大乳状液）不同，一般乳状液液珠大小的下限大约是 0.1 微米。

为了说明这种乳状液的存在，必须假设有负的界面张力。Schulman 和 Montagne[94] 为了确定这种情况所必需的条件，将界面张力定义为：

$$\gamma_i = \gamma_{o/w} - \pi \qquad (7.18)$$

式中 $\gamma_{o/w}$ 是没有表面活性物质存在时的油-水界面张力，π 是加

了两亲物质后在油-水界面上的展开压力。显然，如果$\pi>\gamma_{O}{}'_{W}$，则界面张力是负的，要得此结果，条件是一个大的展开压力。

但是，要得到微乳状液，仅只负界面张力这一条件是不够的。微乳状液液珠形成时需要有高曲率的界面，因此，要求界面膜有足够的流动性。

这个要求，可通过所谓的双重膜 (duplex film) 的形成而实现，例如在含有醇胺皂加上一个碳氢化合物的体系中，即可形成这种膜(见图 7-12)。因水相中的氢键作用而引起的异丙醇胺反离子的定向排列作用(adlineation)，可帮助碳氢化合物分子渗入皂的单分子膜中。Schulman 和 Montagne[94] 的实验指示这样的界面有合乎要求的性质。

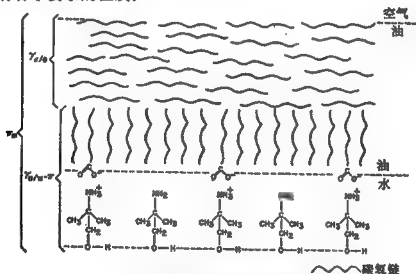


图 7-12 双重膜结构的示意图[94]

Osipow[95] 曾指出如何把这些观点应用到透明乳状液和凝胶的配方中去。

但是还应该指出，这类透明体系，已有人用加溶作用来解释，例如 Winsor[96]*。

---

* 关于微乳状液的近况可参看 Prince (见 Lissant 编的 «Emulsions and Emulsion Technology», 1974) 以及 Shinoda 和 Friberg (见 «Advances in Colloid and Interface Science»,4,281,1975)所写的评论——译者注。

§ 7.10. 均匀乳状液 在第三章中曾指出(§3.1—3.3)，用普通的技术制得的乳状液，其分散相的液珠大小有一分布．但研究乳状液的性质时，往往需要均匀的乳状液，至少是颗粒大小分布范围很窄的乳状液。

Nawab 和 Mason[97] 及Wachtel 和 La Mer[98] 都曾描述过制备均匀乳状液的方法，这些方法皆是先制成分散相的单分散气溶胶，然后再把这些气溶胶沉入连续相中．Nawab 和 Mason 发现，如果液珠是在连续相中形成的，则可成功地制得稀乳状液。

Nawab 和 Mason[97] 用电场分散内相．原则上，形成液珠的大小可用 Vonnegut 和 Neubauer[99] 的关系式来表示：

$$r=(9\dot{V}^2K\gamma/4\pi Q^2)^{1/3} \tag{7.19}$$

式中 r 是液珠半径，Q 是被分散液体体积 $\dot{V}$ 所带有的总静电荷，γ 是表面张力，K 是常数．定量地验证这个公式还不可能，但公式粗略地预示的结果已得证实，特别是液珠大小对表面张力的依赖关系。

Nawab 和 Mason 所用仪器见图 7-13．液珠从一细金属注射针头挤出，针头相对于地有一高电压．以此法制得的乳状液很稳定，可放置数月，而且液珠大小非常均匀．例如，苯甲酸丁酯在含有 1% Tween-20 的水中之乳状液，液珠的大小在 2.5—3.5 微米的占 98—99%。

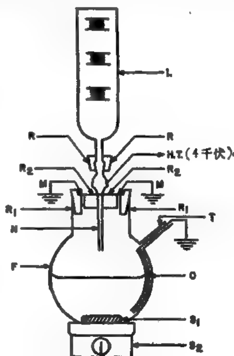


图 7-13 电分散法制备单分散乳状液的实验装置[97]

Wachtel和La Mer[98] 设计的方法需用 Sinclair

和 La Mer[100] 或 Rapaport 和 Weinstock[101] 的技术制备单分散气溶胶的小液珠。将其通过电晕放电即可使液珠带电，然后通过盛有连续相的容器鼓泡。若液珠不带电，则乳化速度很低，但只要液珠带有少许电荷，乳化速度就会迅速增加。表面张力降低，亦有利于乳化。制得的乳状液的单分散性，可用高级 Tyndall 光谱的颜色来证实(§3.5)。

还应指出，在适当的内相和乳化剂浓度条件下，用与 Brown 乳化器(§7.15)类似的装置，可制得极好的单分散乳状液。

乳化设备

前已指出(§4.1)制备乳状液时需要能量。一部分的能是形成界面时所用的。前已算出，在有适当的乳化剂时，乳化 100 磅的橄榄油需要 0.75 千卡。倘若操作须延续一个合理的时间，例如 5 分钟，那就需要 0.14 匹马力。无疑地这是一个合理的功率。

不幸的是这并非唯一的因子。产生界面还需要机械工，例如对内摩擦(粘度)所作的功。因此实际在工业中生产乳状液的设备需要几匹马力的定额。

§7.11. 乳化设备的类型 实际生产中的乳化设备主要有四种类型：

1. 简单混合器；
2. 均化器；
3. 胶体磨；
4. 超声设备。

简单混合器包括推进式和涡轮式以及桨式和带式等搅拌器。

很讨厌的是在这些名词之间存在着相当程度的混乱，特别是对于均化器和胶体磨，后者常被误称为均化器。此外，在英文中这些设备也全叫作 emulsifier，而这个字又是乳化剂。因此在参考英文文献时应注意文中的 emulsifier 到底是指乳化剂还是指乳化器。

§ 7.12. 各型乳化器需要的能量 前面提过，Griffin[8]的结果证明乳状液中颗粒分布与乳化器的类型有关。图 7-14，采自 Griffin[102]，表示各类乳化器的额定马力与生产率的关系。根据 Griffin，各型设备所需的马力按照下列次序递加：

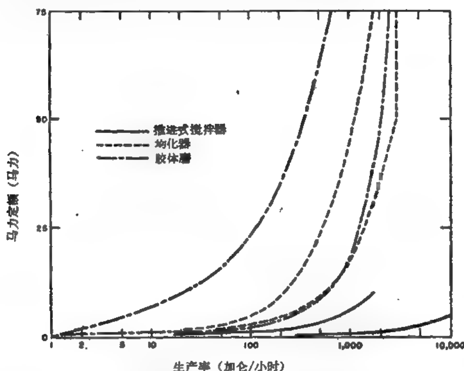


图 7-14 不同类型乳化器之额定马力与生产率的关系[102]

1. 推进式搅拌器；2. 涡轮式搅拌器；3. 均化器；4. 胶体磨。他还根据厂家的数据将各型乳化器所需的功率与生产率及其他操作条件的关系列成一表[103]，其中包括自产率每小时 0.5—2 加仑的推进式搅拌器之$\frac{1}{100}$马力（只对稀液体适用）至每小时 2500—3000 加仑的胶体磨之 75 马力。

在均化器中将液体压出注口之压力对于乳状液的最后形式有很大影响（§ 7.4），因此它可以是一个控制因子。图 7-15（根据一个厂家的数据而绘出者）[104]表示所需的马力与生产率及压力的关系。

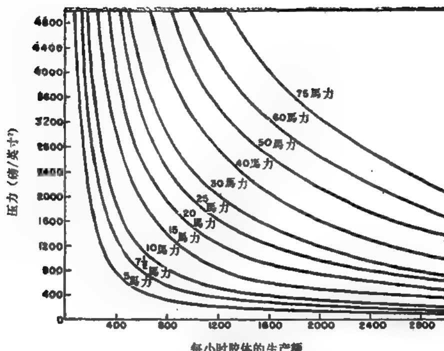


图 7-15　在不同压力下，所需马力与生产率的关系

对于胶体磨也是如此，不过控制因子是固定子与转子之间的空隙。在固定速度减小余隙(clearance)，即降低所需的马力，同时也降低产率。不动余隙而增加粘度，有同样的效果。因此一个均化器的净效率可以大于一个马力定额相同的胶体磨。

§ 7.13.　简单搅拌器　此种搅拌器有许多类型，自很简单的在桶中使用的高速螺旋桨至包括一系列螺桨、刮刀、混合叶片、固定子、转子、保温套等等设备齐全的单元（图 7-16）。对多种乳状液，如地板蜡等，此种设备完全可以胜任，但对很多体系，此种搅拌器只能生产较粗的乳状液。对此种体系可用简单搅拌器先制得初步乳状液，然后用均化器或胶体磨处理此粗制产品。

图 7-17 是一个不很常见的混合器；它利用离心力起作用，其操作是连续的。

前已提过 Rushton[48]关于螺桨式搅拌器的工作。对于高速搅拌器的使用，Roerich[105]有一些建议；关于它们的乳化性能，Mag-

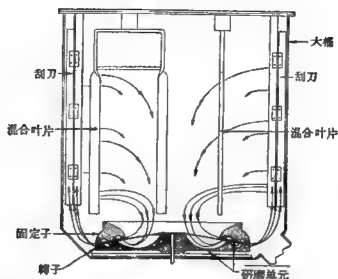
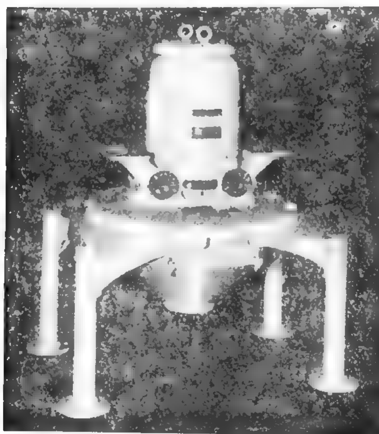


图 7-16 简单混合器
器外可以有套，使蒸气或冷液通过以维持恒定温度。


图 7-17 一个不很常见的混合器
它利用离心作用以达到目的，可以连续操作。

nuson[106]提过几个评价的原则。

Münzel[107]曾详细地研究过一种涡轮式搅拌器。以牛奶为试样，他可以将油珠的平均直径自3.05微米降至1.18微米，将直径0.5—1.2微米的质点自38.2增至71.7%。

Hailstone[108]曾叙述过如何使用Watten高速搅拌器制备$CHCl_3$-H_2O的乳状液及使藻朊酸钠等加溶。Kempson-Jones[109]讨论过生产化妆品的乳化器及乳化过程。

§ 7.14. 胶体磨 普通胶体磨的主要部分是固定子和转子。转子的转速可自1000至20000转/分。它所产生的很大剪力即是液体乳化的原因。操作之时液体自固定子与转子间的余隙通过。此隙之宽窄可以调节，有时小至0.001英寸。转子和固定子的表面

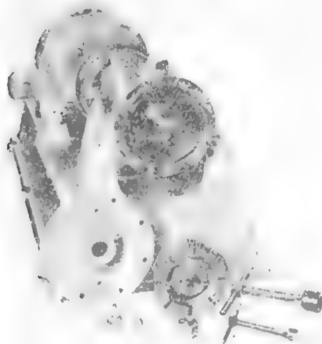


图 7-18 一个大型卧式胶体磨
注意转子上的皱纹。

可是平滑的，也可以有横或直的皱纹。

图 7-18 是一个大型卧式胶体磨。图 7-19 与前式稍微不同，主要是加了一个使液体重复循环的装置。图 7-20 即是图 7-19，不过将固定子、转子部分拆了下来。

图 7-21 是一个立式胶体磨，7-22 是它的横切面图以说明其如何操作。

图 7-23(A), (B), (C), (D) 是转子的各种形式，图(D) 中的转子是瓷制的。

图 7-24 是一个与前很不相同的类型。固定子和转子上的凹口使液体得到很大的角冲量(angular impulse)，据说这就可以得



图 7-19 另一种可使乳状液循环的胶体磨



图 7-20 同图 7-19，但将转子及固定子取下

到更高的分散度。虽然此磨的主要用途是处理油漆的色料，但对于乳状液的生产也应有效。

另一种胶体磨(所谓之动力分散磨)根本不要固定子。这个设备是一个可以抽空或加压的箱子，其中有一个直径 26 寸形如浅碗的盘子。此盘可以旋转，转速可自 900 至 2000 转/分。在盘的中央有一个进料管，通过此管可以加入欲乳化的液体。此液体为一个固定的或用弹簧控制的圈所限制，故形成薄膜而不至于流

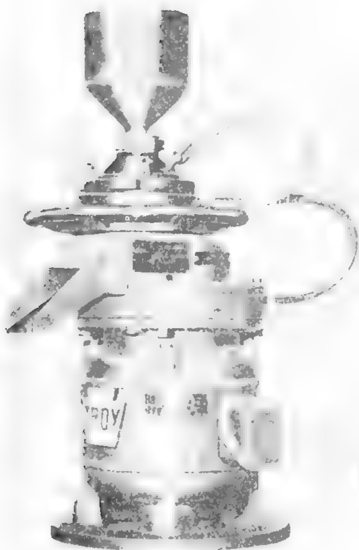


图 7-21 一立式胶体磨

散。圈的位置可预先安置以决定膜的最初厚度。

液体进来之后，离心力使其离开盘的中心，膜的厚度降低，因而面积增大，最后全体物质的性质就象一个没有厚度的大平面。因为液膜受到很大的力，故发生湍流。此种运动再加上盘的形状、

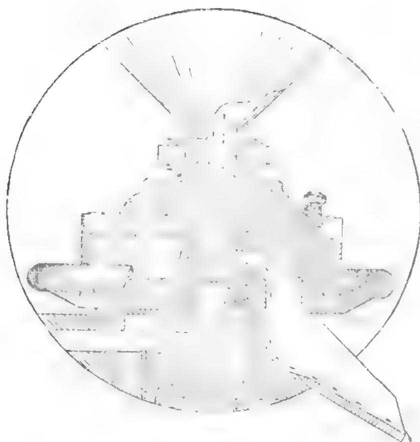


图 7-22 [illegible]7-21 之[illegible]



图 7-23 各型转子

(A) 光滑的，用于制一般乳状液。(B) 中等锯齿的，用于制润滑剂及药膏。(C) 粗锯齿的，用于制极粘体系。(D) 玻璃化石头的，用于制油漆、油墨及色料。



图 7-24 另一种胶体磨

其固定子和转子皆有凹口，据说此种凹口能使液体受到强烈冲击，因而可得更细的乳状液。

面积及速度的影响，就产生了很大的剪力，结果使分散的液珠变小。经过位于转子圆周上的出料管，乳状液流至箱外。图 7-25 即是此种胶体磨的横切面图。

现时市售胶体磨有多种类型，其所需的动力可自 3 至 75 匹马力，产率可自 20 至 4500 加仑/小时。特种用途的胶体磨，马力还有更高的。

§ 7.15. 均化器 均化器的操作原理是将欲乳化的混合物在很高压力下自一小孔挤出。图 7-26 是一种很方便的人力操作的均化器，在实验室中可用以制备多种乳状液。

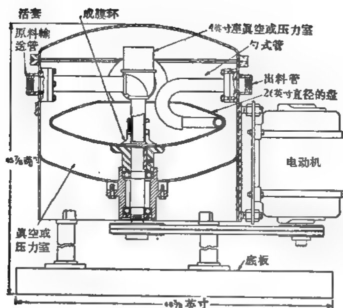


图 7-25 另一种胶体磨
利用离心作用以得乳状液。



图 7-26 一种方便的人力均化器
宜于在实验室中使用。

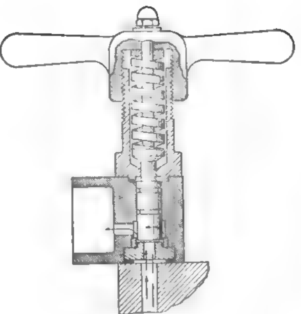


图 7-27　一种单级均化器的阀门

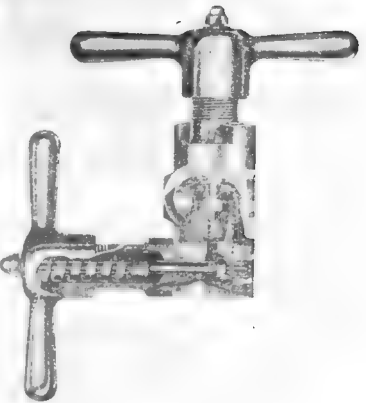


图 7-28　一种二级均化器的阀门
此类型在均化牛奶时常用的。

工业生产中所用均化器的主要部分是一个泵，用它可加 1000 至 5000 磅/英寸^2 的压力；还有一个用弹簧控制的活门，这也就是上面所说的小孔．市售各种均化器不同之处主要在活门的设计上．

均化器可以是单级的，也可以是双级的．在双级均化器中，液体经过两个串联的活门．通过第二活门时的压力降自然低于第一活门的．图 7-27 和 7-28 是单级和双级均化器的活门结构．图 7-29 是一种工业生产中所用的单级均化器．如所周知，此种乳化器的主要用途是均化牛奶．

Brown 乳化器(图 7-30)，是一种低能量的均化器．在这种



图 7-29　一种生产用的单级均化器

乳化器中，用一根双头针(double-hubbed needle)连接两个注射器，利用空气压力，使被乳化的液体在针中来回通过．因此，调节压力、选择针头和控制乳化时间，可以得到各种不同的乳化条件．

这个设备是为了制备在无菌条件下注射用的乳状液而设计的，但因其具有灵活和便于控制条件的优点，它非常适合于在实验室的研究中制备少量乳状液之用．

一个有点类似的装置是利用一支特殊结构的注射器，通过多孔活塞的作用使乳状液均化．其商品名称叫 Mulsichurn 注射器，据说其喷注速度可以很容易达到 300—800 英寸/秒．这种流体动力装置固有的高剪切能量转换，可以制得颗粒很细的乳状液，而且液体中产生的热量很小，可以忽略．

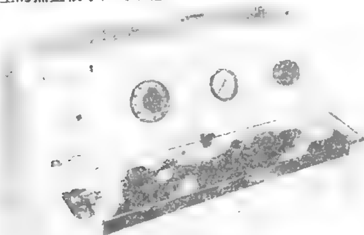


图 7-30　制备无菌条件下注射用的药用乳状液之乳化器

§ 7.16.　超声波乳化器　图 7-31(A)，(B) 说明压电及磁致伸缩乳化器的操作原理，图 7-32 是一种市售的压电乳化器．

在大规模生产中使用这些装置有一定的困难，虽然这些困难并非不可克服的．一种困难是不易得到大的压电晶体以操作足够大的装置．此种困难已因采用钛酸钡为换能器而大部分被克服

了(实际这是磁致伸缩的装置)。但是压电和磁致伸缩的换能器皆有一缺点,即不易将超声能传给液体。

此种困难因 Pohlman 所发明的液体哨子而很巧妙地得到了

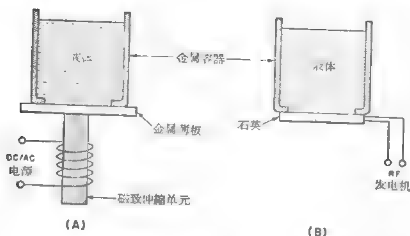


图 7-31 超声波乳化器示意图

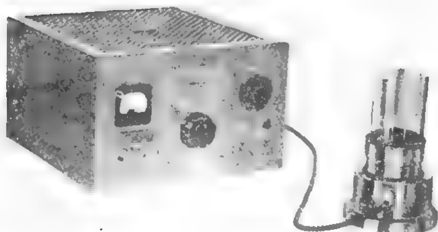


图 7-32 实验室用的超声波乳化器(此装置用压电晶体驱动)

解决。这个哨子实际是管风琴的原理对液体之应用[111]。此物的基本结构见图 7-33。一注液体自小孔喷出射在刀刃上,后者即被激发而按照其共振频率振动。刀刃振动,液流也被激动而一上一

下地振动。若频率是足够高的（这完全为刀刃的大小及其物理性质所控制），则液体中即有极激烈的振动。在刀刃的附近，振动最激烈，乳化也就是在此区域发生。在 Alexander[50] 的早期实验中，这个振动的刀刃就是普通的刮脸刀片。



图 7-33 Pohlman 哨子示意图
节点支柱间的距离等于特性振动波长之一半。

现在有此种设备出售，商品名称叫 Rapisonic。据说这种设备用 5—10 马力功率每分钟可生产 15—31 加仑乳状液。图 7-34 是此种设备之一（Rapisonic Mark Ⅵ）。图 7-35 是"调频器"，在

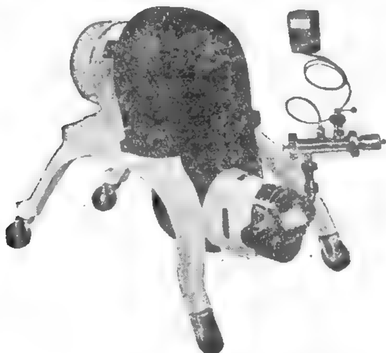


图 7-34 根据 Pohlman 哨子原理的一种商品乳化器

操作 Pohlman 哨子时，可根据具体体系选择适当的频率。

近来，德国的 Siemens[68] 已制出工业型的压电超声乳化器。

应当指出，Singiser 和 Beal[112] 曾检验了各种类型的乳化设备的效果。他们的结论是，根据 Pohlman 哨子原理的超声乳化器，能制得颗粒最小、分布最均匀、而且最稳定的乳状液。

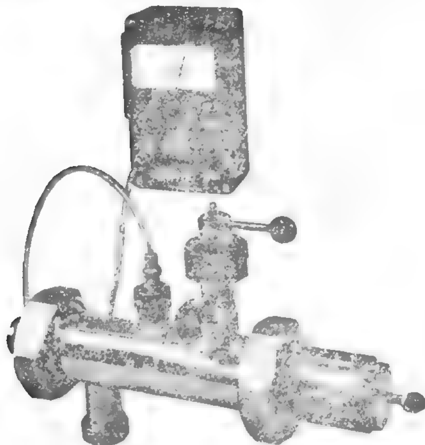


图 7-35 Rapisonic 超声乳化器的"调频器"

§ 7.17. 专利文献中的乳化设备 Philip[113], Glavton[114], Berkman 和 Egloff[115] 皆叙述过早期关于乳化设备的专利文献。稍晚一些的见于 Appell[116] 和 Waeser[117] 的评论。在此处我们只叙述一些较近的专利。

Facks[118], Plauson[119] 还有其他工作者[120-122] 皆有关于混合

及均化设备的专利。Schmidt[123]设计过一种设备，其特点是有一个圆的盘形叶轮。Hawes[124]制得一个小型的乳化器，可以随时装在大桶之上。此种设备对于制造食品特别适用。Schöfer[125]描述过一种制备O/W乳状液的设备。

McLean[126]设计过一种制造蛋黄酱、调味酱或杀虫乳液用的设备。Hoffman[127]利用胶体磨的原理制出一种混合器。用低压活门以间断地生产乳状液或液-固混合物也皆请得专利[128-129]。

Gerhold[130]曾提出一个乳化二种液体的方法，其原则是使混合过程在不恒定的压力下发生；例如一种原料完全是液体，而另一种则在湍流的状态局部蒸发。Hatt[131]，Colony[132]等皆得过均化器的专利。

Zarecki[133]描述过一种设备以生产O/W型的固体及半固体乳状液。此种设备主要用于食品如人造奶油的生产。Grasso[134]也得到了生产人造奶油设备的专利。在此设备中，有一个旋转很快的机件，其后面则有一个旋转很慢的装置。据说这样可以除去混合物中的空气。

Индриксон[135]得到一个为沥青、煤焦油等物设计的乳化器之专利。此设备的特点是转轴上有许多段链子。

Nooteboom[136]设计了一种为处理奶脂或两种密度悬殊的液体之乳化器。在此设备中先将液体混合，然后用往复泵压缩之。

Denier[137]将油相在30000—200000伏的电压下用空心针射入水相以制备乳状液。

Hochholzer[138]设计了一个仪器，同时使用冲力及拉力以制备乳状液。Müller[139]的仪器也领到两个专利。仪器的特点是其中有一个平面，上面有锥形的孔。平面上下振荡时可将液相搅得非常彻底。

Gallenkamp[140]及Lamoreaux[141]之所以请得专利是因为在他们的乳化器中刀刃的排列与众不同。

McMillan和Sullivan[142]用初生皂法得到专利。在此法中先将含酸的溶液加热，然后将其对流地射入一个流动的低温溶液

中.

关于超声波的使用也有些专利. Wada[143]和Inada[144]皆得到日本的专利. Schöfer[145]用管式的磁致伸缩振荡器而获得专利. Hertz和Wiesner[146]用磁致伸缩换能器. Kolthoff和Carr[147]用超声波乳化以制备苯乙烯-丁二烯共聚物而得到专利. 为制备乳状液, Hjort和Jansa[148]根据空化原理设计了一个喷射分散器.

Sauter[149]曾证明,倘若在乳化室中不产生驻波,超声是唯一能制得一些好的乳状液之方法. 只要把容器用能够吸收声波的材料衬里,即能满足这一要求. Hertz[150]叙述过一个具有某些特点的磁致伸缩超声波乳化器. 在苏联有Финкельберг和Водонос[151]关于超声波乳化的专利.

Bonora[152]曾叙述过一种乳化的设备,乳化作用在T形管中发生,可得很好的混合. Kotthoff[153]的专利叙述了用静电和电流以助乳化的方法. 在这个设计中,搅拌器是一电极,而设备的固定部分作为另一电极.

近来的一个专利[154],描述了一个基于注射泵原理的工业设备,主要是为制备O/W型乳状液的.

参考文献

1. Cobb, R. M. K., in "Emulsion Technology," pp. 7-32, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1946.
2. Becher, P., "Principles of Emulsion Technology," p. 110, New York, Reinhold Publishing Corp., 1955.
3. de Navarre, M. G., "Chemistry and Manufacture of Cosmetics," p. 191, New York, D. van Nostrand Co., 1941.
4. Dorey, R., in "Emulsion Technology," pp. 119-126, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1946.
5. de Navarre, M. G., *op. cit.*, p. 192.
6. Husa, W. J. and Becker, C. H., *J. Am. Pharm. Assoc.* **30**, 83 (1941).
7. Stanko, G. L., Fiedler, W. C., and Sperandio, G. J., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **5**, 39 (1954).
8. Griffin, W. C., in Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology," 5, p. 709, New York, Interscience Encyclopedia, Inc., 1950.
9. Husa, W. J. and Becker, C. H., *J. Am. Pharm. Assoc* **30**, 141 (1941).
10. Kremnev, L. Ya. and Soskin, S. A., *Kolloidn. Zhur.* **10**, 209 (1948); *C.A.* **43**, 7775*h*.
11. Kremnev, L. Ya. and Kuprik, V. S., *Kolloidn. Zhur.* **14**, 98 (1952); *C.A.* **46**, 5931*b*.
12. Hütig, G. F. and Stadler, H., *Monatsh. Chem.* **88**, 150 (1957).
13. Mullins, J. D. and Becker, C. H., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **44**, 105 (1956).
14. Siragusa, J. M., Husa, W. J., and Becker, C. H., *Am. J. Pharm.* **129**, 152 (1957).
15. Peck, G. E., DeKay, H. G., and Banker, G. S., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **49**, 75 (1960).
16. Benson, F. R., Griffin, W. C., and Truax, H. M., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **13**, 437 (1962)
17. Dvoretskaya, R. M., *Kolloidn. Zhur.* **11**, 311 (1949); *C.A.* **44**, 903*b*.
18. Dvoretskaya, R. M., *Kolloidn. Zhur.* **13**, 432 (1951); *C.A.* **46**, 2374*a*.
19. Ben'kovskii, V. G. and Zavorokhin, N. D., *Kolloidn. Zhur.* **14**, 15 (1952); *C.A.* **46**, 4773*i*.
20. Jürgen-Lohmann, L., *Kolloid-Z.* **124**, 41 (1951).
21. Davies, J. T., *Proc. Intern. Congr. Surface Activity. 3rd*, Cologne, 1960, **2**, 585; *J. Soc. Cosmetic Chemists* **12**, 193 (1961).
22. Berkman, S. and Egloff, G., "Emulsions and Foams," pp. 161-167, New York, Reinhold Publishing Corp., 1941.
23. Clayton, W., "Theory of Emulsions," 4th Ed., pp. 351-360, Philadelphia, Blakiston, 1943.
24. Richardson, E. G., *J. Colloid Sci.* **5**, 404 (1950).
25. Ohnesorge, W. v., *Z. angew. Math. u. Mech.* **16**, 355 (1936).
26. Richardson, E. G., in Hermans, J. J. (ed.), "Flow Properties of Disperse Systems," pp. 42-46, New York, Interscience Publishers, 1953.
27. Clay, P. H., *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **43**, 852, 979 (1940).
28. Keith, F. W., Jr., and Hixson, A. N., *Ind. Eng. Chem.* **47**, 258 (1955).
29. Christiansen, R. M. and Hixson, A. N., *Ind. Eng. Chem.* **49**, 1017 (1957).
30. Gel'perin, N. I. and Vil'nits, S. A., *Trudy Moskov. Inst. Tonkoi Khim. im. M. V. Lomonosova* **1956**, No. 6, 11-16; *C.A.*, **53**, 20941*a*.
31. Scott, L. S., Hayes, W. B., III, and Holland, C. D., *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **4**, 346 (1958).
32. Taylor, G I., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A138**, 41 (1932); **A146**, 501 (1934).
33. Tomotika, S., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A150**, 322 (1935); **A153**, 302 (1936).
34. Oka, *Proc. Physico-Math. Soc. Japan* **18**, 524 (1936).
35. Kremnev, L. Ya. and Ravdel, A. A., *Kolloidn. Zhur.* **16**, 17 (1954); *C.A.* **48**, 6780*c*.
36. Rumscheidt, F. D. and Mason, S. G., *J. Colloid Sci.* **16**, 238 (1961).

36a. Bartok, W. and Mason, S. G., *J. Colloid Sci.* **14**, 13 (1959).

37. Rumscheidt, F. D. and Mason, S. G., *J. Colloid Sci.* **17**, 260 (1962).
38. Auerbach, R., *Chem. Tech.* **15**, 107 (1942).
39. Kudryavtsev, B. B., *Kolloidn. Zhur.* **21**, 58 (1959); *C.A.* **53**, 16645*b*.
40. Rodger, W. A., Trice, V. G., Jr., and Rushton, J., *Chem. Eng. Progr.* **52**, 575 (1956); Rodger, W. A., *U.S. Atomic Energy Comm.* ANL-5575, 99 pp. (1956).

41. Laity, F. S. and Treybal, R. E., *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **3**, 176 (1957).
42. Shinnar, R. and Church, J. M., *Ind. Eng. Chem.* **52**, 253 (1960).
43. Metzner, A. H. and Otto, R. E., *Am. Inst. Chem Eng. J.* **3**, 3 (1957).
44. Sullivan, D. M. and Lindsey, E. E., *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1**, 87 (1962).
45. Belani, E., *Fette u. Seifen* **48**, 230 (1941).
46. Brancker, A. *Petroleum (London)* **8**, 88 (1945).
47. Gerö, F., *Mitt. chem. Forsch. Inst. Ind. österr.* **5**, 50 (1951).
48. Rushton, J. H., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **33**, 598 (1956).
49. Wood, R. W. and Loomis, A. L., *Phil. Mag.* (7) **4**, 417 (1927).
50. Alexander, P., *Paint Manuf* **21**, 157, 175 (1951); *Mfg. Chemist* **22**, 5, 12 (1951).
51. Sollner, K. and Bull, H. B., *Kolloid-Z.* **60**, 263 (1932).
52. Sollner, K. and Bondy, C., *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1119 (1936).
53. Sollner, K., in Alexander, J. (ed), "Colloid Chemistry," **VII**, pp. 337–373, New York, Reinhold Publishing Corp., 1944.
54. Roth, W., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **7**, 565 (1956).
55. Audouin, A. and Levavasseur, G., *Oléagineaux* **4**, 95 (1949).
56. Beal, H. M. and Skauen, D. M., *J. Am. Pharm. Assoc.* **44**, 487, 490 (1955).
57. Piffault, C., Mounier, J., Blanquet, P., Dallies, G., and Meyniel, G., *Bull. soc. pharm. Bordeaux* **96**, 11 (1957).
58. Allinson, P. A. and Richardson, E. G., *Proc. Phys. Soc. (London)* **72**, 833 (1958); Allinson, P. A., *J. Colloid Sci.* **13**, 513 (1958).
59. Urick, R. J., *J. Appl. Phys.* **18**, 983 (1947); Urick, R. J. and Ament, W. S., *J. Acoust. Soc. Amer.* **21**, 115 (1949).
60. Rajagopal, E. S., *Proc. Indian Acad. Sci.* **49A**, 333 (1959).
61. Krishnan, R. S., Venkatasubramanian, V. S., and Rajagopal, E. S., *Brit. J. Appl. Phys.* **10**, 250 (1959); Rajagopal, E. S., *Current Sci. (India)* **26**, 142 (1957).
62. Krishnan, R. S., Venkatasubramanian, V. S., and Rajagopal, E. S., *J. Colloid Sci.* **16**, 41 (1961).
63. Neduzhii, S. A., *Akust. Zhur.* **7**, 99 (1961); *Kolloidn. Zhur.* **23**, 448 (1961); *C.A.* **55**, 25402*g*; **56**, 2904*h*.
64. Neduzhii, S. A., *Akust. Zhur.* **8**, 481 (1962); *C.A.* **58**, 7393*a*.
65. Richardson, E. G., "Ultrasonic Physics," *passim*, New York, Elsevier Publishing Co., 1952.
66. Crawford, A. E., "Ultrasonic Engineering," *passim*, London, Butterworth Scientific Publications, 1955.
67. Hueter, T. F. and Bolt, R. H., "Sonics," *passim*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1955,
68. Goldman, R., "Ultrasonic Technology," pp. 133–139, New York, Reinhold Publishing Corp., 1962.
69. Arnold, M. H. M., *Chem. Process Eng.* **35**, 15 (1954).
70. Speyer, K., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **78**, 153 (1952).
71. Sollner, K., *Chem. Eng. Progress Symposium Series*, "Ultrasonics," **47**, No. 1, 30, (1951).
72. Neduzhii, S. A., *Akust. Zhur.* **7**, 275 (1961).
73. Littlewood, K., *Roy. Inst. Chem J.* **86**, 78 (1962).
74. Gad, J., *Arch Anat. u. Physiol.* **1878**, 181.
75. McBain, J. W., "Colloid Science," pp. 19–21, Boston, D. C. Heath Co., 1950.
76. Raschevsky, N., *Z. Physik* **48**, 513 (1947).
77. Kaminski, A. and McBain, J. W., *Proc. Roy Soc. (London)* **A198**, 447 (1949).
78. Hartung, H. A. and Rice, O. K., *J. Colloid Sci.* **10**, 436 (1955).
79. Matalon, R., *Trans. Faraday Soc.* **46**, 674 (1950).
80. Schulman, J. H. and Cockbain, E. G., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 651 (1940).
81. Kling, W. and Schwerdtner, H., *Melliand Textilber.* **22**, 21 (1941).
82. Von Stackelberg, M., Klockner, E., and Mohrauer, P., *Kolloid-Z.* **115**, 53 (1949).
83. Manfield, W. W., *Australian J. Sci. Research* **A5**, 331 (1952).
84. Vándor, J., *Magyar Kém. Lapja* **4**, 592 (1946); *C.A.* **45**, 926*g*.
85. Van der Waarden, M., *J. Colloid Sci.* **7**, 140 (1952).
86. Haydon, D. A., *Nature* **176**, 839 (1955).
87. Davies, J. T. and Haydon, D. A., *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd*, London, 1957, **1**, 417.
88. Kroeplin, H. and Neumann, H. J., *Naturwiss.* **43**, 347 (1956); **45**, 540 (1959).
89. Neumann, H. J., *Z. Elektrochem.* **66**, 555 (1962).
90. Becher, P., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **11**, 325 (1960).

91. Gilbert, E. D., *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd,* London, 1957, **1**, 447.
92. Viallard, A., Génie Chim. **84**, 82 (1960).
93. Bowcott, J. E. and Schulman, J. H., *Z. Elektrochem.* **59**(4), 283 (1955).
94. Schulman, J. H. and Montagne, J. B., *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **92**, 366 (1961).
95. Osipow, L. I., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **14**, 277 (1963).
96. Winsor, P. A., *J. Colloid Sci.* **10**, 88 (1955).
97. Nawab, M. A. and Mason, S. G., *J. Colloid Sci.* **13**, 179 (1958).
98. Wachtel, R. E. and La Mer, V. K., *J. Phys. Chem.* **63**, 768 (1959); *J. Colloid Sci.* **17**, 531 (1962).
99. Vonnegut, B. and Neubauer, R. L., *J. Colloid Sci.* **7**, 616 (1952).
100. Sinclair, D. and La Mer, V. K., *Chem. Revs.* **44**, 245 (1949).
101. Rapaport, E. and Weinstock, S., *Experientia* **11**, 363 (1955).
102. Griffin, W. C., *loc. cit.*, p. 706.
103. Griffin, W. C., *loc. cit.*, p. 708.
104. Manton-Gaulin Mfg. Co., Everett, Mass.
105. Roerich, H., *Pharm. Ind.* **15**, 27 (1953).
106. Magnusson, K., *Chem. Process Eng.* **35**, 276 (1954).
107. Münzel, K., *Schweiz. Apoth.-Ztg.* **90**, 317 (1952).
108. Hailstone, W. N., *Pharm. J.* **165**, 268 (1950).
109. Kempson-Jones, G., *Mfg. Chemist* **27**, 310 (1956).
110. Yeager, E. and Hovorka, F., in Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology," **14**, p. 409, New York, Interscience Encyclopedia, Inc., 1955.
111. Janovsky, W. and Pohlman, R., *Z. angew. Phys.* **1**, 222 (1948).
112. Singiser, R. E. and Beal, H. M., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **49**, 478, 482 (1960).
113. Philip, C., "Technisch Verwendbare Emulsionen," **I**, pp. 7–78; **II**, pp. 7–82, Berlin, Allgemeiner Industrie-Verlag, 1938 (Ann Arbor, Edwards Bros., 1944).
114. Clayton, W., *op. cit.* pp. 371–402.
115. Berkman, S. and Egloff, G., *op. cit.* pp. 199–211.
116. Appell, F., *Chimie & Industrie* **57**, 241, 341 (1946).
117. Waeser, B., *Kolloid-Z.* **121**, 81 (1951).
118. Facks, W., Brit. Pat. 513, 197, Oct. 5, 1939.
119. Plauson, H., Ger. Pat. 709, 704, July 17, 1941.
120. Coöperative condensfabriek "Friesland," Fr. Pat. 850,901, Dec. 29, 1939.
121. Hannotte, J. (to Eberhard Hoesch & Söhne), Ger. Pat. 681,943, Sept. 14, 1939.
122. British Emulsifiers, Ltd., Brit. Pat. 524,728, Aug. 13, 1940; British Emulsifiers, Ltd., and Curzon, T., Brit. Pat. 530,191, Dec. 6, 1940.
123. Schmidt, E., (to Lawrence Pump & Engine Co.), U. S. Pat. 2,267,341, Dec. 23, 1941.
124. Hawes, D. M. A. G. (to Joe Lowe Food Products Co., Ltd.). U. S. Pat. 2,247,439, July 1, 1941.
125. Schöfer, R. (to Siemens-Schuckertwerke A.-G.), Ger. Pat. 727,155, Sept. 24, 1942.
126. McLean, W. A. (to Geneva Processes, Inc.), U. S. Pat. 2,213,760, March 16, 1943.
127. Hoffman, M. P. (to The C. O. Bartlett & Snow Co.), U. S. Pat. 2,321,599, June 15, 1943.
128. Alfa-Laval Co., Ltd., and Hollister, A. H., Brit. Pat. 553,644, May 31, 1943.
129. Alfa-Laval Co., Ltd., and Hollister, A. H., Brit. Pat. 554,573, July 9, 1943.
130. Gerhold, C. G. (to Universal Oil Products Co.), U. S. Pat. 2,382,871, Aug. 14, 1945.
131. Sussex Bitumen & Taroleum Ltd., Hatt, E. R., and Norton, C. W., Brit. Pat. 568,742, April 18, 1945.
132. Colony, M. W. (to D. G. Colony and J. K. Colony), U. S. Pat. 2,389,486, Nov. 20, 1945.
133. Zarecki, Y. and Palestine Oil Industry "Shemen" Ltd., Brit. Pat. 569,731, June 6, 1945.
134. Grasso, H. A. M., Dutch Pat. 58,497, Nov. 15, 1946.
135. Indrikson, G. P., U. S. S. R. Pat. 66,882, Aug. 31, 1946.
136. Nooteboom, F., Belg. Pat. 476,167, Sept. 19, 1947.
137. Demer, A., Fr. Pat. 941,365, Jan. 10, 1949.
138. Hochholzer, H., Austr. Pat. 168,282, May 10, 1951.
139. Müller, H., Swiss Pat. 278,280, Jan. 3, 1952; 286,342, Oct. 15, 1952; cf. also U. S. Pat. 2,681,798, June 22, 1954.
140. Gallenkamp, N. B., U. S. Pat. 2,585,925, Feb. 19, 1952.
141. Lamoreaux, F., Can. Pat. 495,498, Aug. 25, 1953.
142. McMillan, F. M. and Sullivan, R. D. (to Shell Development Co.), U. S. Pat. 2,684,949, July 27, 1954.

143. Wada, S. (to Tokyo Shibaura Electric Co.), Jap. Pat. 2364 ('50), Aug. 16, 1950.
144. Inada, T., Jap. Pat. 3358 ('50), Oct. 10, 1950.
145. Schöfer, R. (to Siemens-Schuckertwerke A.-G.), Ger Pat. 718,744, Feb. 26, 1942.
146. Hertz, G. and Wiesner, R. (to Siemens & Halske A.-G.), Ger. Pat. 712,216, Sept. 18, 1941; 716,231, Dec. 18, 1941.
147. Kolthoff, I. M. and Carr, C. W. (to Phillips Petroleum Co.), U. S. Pat, 2,606,174, Aug. 5, 1952.
148. Hjort, C. I. F. and Jansa, O. V. E., U. S. Pat. 2,460,884, Feb. 8, 1949.
149. Sauter, E. (to Siemens-Schuckertwerke A.-G.), Ger. Pat. 944,667, June 21, 1956.
150. Hertz, G. (to Siemens & Halske A.-G.), Ger. 960,893, Mar. 28, 1957.
151. Finkel'berg, M. L. and Vodonos, L. L., U. S. S. R. Pat. 115,171, Oct. 6, 1958.
152. Bonora, A., Ital. Pat. 526,348, May 16, 1955.
153. Kotthoff, H., Ger. Pat. 952,624, Nov. 22, 1956.
154. Flottman, F. H. and Heinrich, O. (to Ingenieurbüro-Dipl.-Ing. Friedrich Heinrich Flottmann), Ger. Pat. 1,058,977, June 11, 1959.

第八章　乳状液的应用

很完备地讨论各种乳状液的配方是极其艰巨的工作. 我们当然可以将在各种应用中行之有效的配方列成一个长表，但是这个表将过于冗长，而且也不能包括所有的用途. 在此章中我们不采用这种劳而无功的方式，而要详细地讨论乳状液制备中的各种课题. 这样做不但可以说明一般的方法及原理，并且可作为特殊问题的指导*.

化妆品乳状液

就其历史讲，这是最老的乳状液. 人们使用油膏润肤和化妆已有几千年的历史. 据传说，发明雪花膏的是二世纪的 Galen.

在不很久之前，化妆乳状液的配方是只为少数人所掌握的艺术，在今日则有些普遍规律可为初学者的响导. 这就是下面几节所要叙述的.

§ 8.1. 基本的化妆品乳状液　根据 Leslie[1]的意见，化妆品中使用乳状液有下列的优点：

1. 经济和容易使用；
2. 易于透入皮肤；
3. 可同时使用水溶及油溶成分(如去臭剂)；
4. 高效清洁作用.

Leslie 说，因为皮肤是亲水的，故此 O/W 乳状液比纯粹的油或脂易于透入皮肤. 此种说法未得到普遍的承认[2]. 但是其他三

---

* 近年来关于乳状液涂料、农用乳状液、食品乳状液、医用乳状液和沥青乳状液的应用发展可参考 Lissant 编的«Emulsions and Emulsion Technology», 1974——译者注.

项优点则是真的，不过哪种最重要须看具体情况.

Hollenberg[3]将化妆品乳状液分为用和料(vehicle)和不用和料二种. 前者是一种乳状液，其主要目的是利用一种介质使某些成分（如收敛剂、去臭剂等等）能够更好地和皮肤接触. 表 8-1，引自 Hollenberg，是几种不用和料的乳状液，如冷霜、雪花膏（日

表 8-1 不用和料的乳状液[8]

	成分(%)											
	水	碱(硼砂)	油(矿物或植物)	蜂蜡	硬脂酸	十六醇	羊毛脂	吸收基	胶	甘油或乙二醇硬脂酸酯	保湿剂	石蜡油
冷霜												
A	29	1	55	15	—	—	—	—	—	—	—	—
B	35	1	50	10	—	1	—	1	—	—	—	2
C	55	—	20	—	—	—	—	2	—	15	3	5
雪花膏（日用）												
A	65	2	—	—	25	—	—	—	—	—	8	—
B	67	2	—	—	20	1	1	—	—	3	5	1
C	55	1	5	—	—	2	—	10	—	25	2	—
雪花膏（夜用）												
A	40	—	25	5	—	3	10	10	—	—	—	7
B	40	—	27	5	—	3	—	25	—	—	—	—
C	55	1	5	—	—	2	—	10	—	25	2	—
洗剂												
A	88	1	1	—	3	1	—	—	1	—	5	—
B	90	1	—	—	2	—	1	—	1	—	5	—
C	94	—	—	—	1	—	—	1	—	1.5	2.5	—

用)、雪花膏(夜用),洗涤剂等的配方。表8-2,亦引自 Hollenberg,是几种收敛及去臭型的和料乳状液之配方。应当指出,在某些方面和料乳状液与药用乳状液有共同之处(§8.4)。

表 8-2 和料乳状液[8]

成分	%		
乳化剂	18[1)]	5[2)]	11[3)]
硬脂酸	—	15	—
十六醇	1.5	3	6
石蜡油	1	3	—
乙二醇硬脂酸酯	1	—	8
矿物油	2.5	—	—
尿素	5	—	—
保湿剂	3	3	—
水	53	52	59
铝盐	15	18	15
TiO_2	1	1	1

1) 脂肪醇硫酸酯。
2) 脂肪酰胺。
3) 非离子型。

§8.2. 冷霜 根据 Leslie[1],冷霜是含油量高的化妆品乳状液。从前这是 W/O 型的,但现在渐为 O/W 型所代替。根据 Harry[4],现时生产的冷霜大部分皆是属于后型的。冷霜之得名是因为擦在皮肤上之后,乳状液破坏,放出水来,水之蒸发使我们有凉爽的感觉。

Leslie 记载了两种冷霜的配方(见下页表)。

Hollenberg 的"C"种乳状液可能是 W/O型的。它的特点是不用蜂蜡及硼砂(或其他碱),但用非离子型的乳化剂及少量的吸收基*。

* 吸收基(absorption base)是一种油和表面活性剂的混合物。它能吸收几倍于自身重量的水。根据 De Navarre[7],普通的吸收基是羊毛脂(或自其中分离出来的化合物)和液态烃的混合物。吸收基的规格是用"水数"$=100\,B/(A-B)$ 标明的,B 是 A 量的基所能吸收的最大水量。含4%十六醇的石蜡油之水数范围是39—51;倘若羊毛脂的浓度在5—15%之间,则石蜡油加羊毛脂的水数是79,与后者之浓度无关。

W/O 冷 霜

成　　　分	%
油	50—70
硼砂/蜡	0—20
羊毛脂	0—15
水	30—35
防腐剂,香料	酌　用

O/W 冷 霜

成　　　分	%
油	40—50
硼砂/蜡	0—15
皂/酯	0—5
水	33—45
防腐剂，香料	酌　用

典型的冷霜中皆有蜂蜡．标准配方中还有碱，主要是硼砂，因其能增进稳定性．这可能是因为它能将自由的脂肪酸中和成皂．根据这个概念，有些配方中主张按照自由脂肪酸的量加入硼砂[6]．除了由硼砂中和所生成之乳化剂外，蜂蜡本身也起重要的稳定作用．Pickthall[6]证明，在此处起作用的是蜂蜡中的羟基化合物．用乙酰化蜂蜡所制的冷霜不稳定；加十六醇后稳定性有所改善，若加十六醇与环氧乙烷的缩合物则更好．

从前已经提过 Salisbury，Leuallen 和 Chavkin[8]（§ 5.8）关于相体积对蜂蜡硼砂乳状液类型影响的研究．Mullins 和 Becker[9]研究将此类体系的内外相密度调节成一样的效应．他发现这样作使界面面积降低；虽然如此，但是有时仍能增进稳定性．

近来 Pickthall[10]对乳状液和洗涤剂的原料和配方以最有用

的方式作了评论。

§ 8.3. 雪花膏(日用)(Vanishing Cream) 日用雪花膏是油量远低于冷霜的 O/W 乳状液。此外，它还含少量的亲水物，如甘油，以增加透入性。Hollenberg[3]所说的雪花膏中不含蜡，但是 Leslie[1]指出，日用雪花膏中的油和蜡的总量可达 10%。下表中的配方即是一例。

雪花膏(日用)

成　　分	%
油/蜡	0—10
硬脂酸/酯	10—25
碱或胺	0—2
甘　油	0—5
水	60—80
保护剂，香料	酌　用

擦手用的 O/W 乳状液更稀。因其粘度低，故欲使此类乳状液达最高稳定度，须经过高效均化。

§ 8.4. 和料及药物乳状液 在和料乳状液中，去臭油膏是一重要类型。表 8-2 所列者是几种有代表性的配方。药物乳状液亦可归入此类，乳状液是将药品输送到皮肤的媒介。下表是一种典型的 O/W 配方，可以很容易地将药品加入。

基本药物乳状液

成　　分	%
聚乙二醇(200)硬脂酸酯	15
铝硅酸镁	5
聚乙二醇(1000)单油酸酯	1
对羟基苯甲酸甲酯	0.1
水	78.9

若有必要，还可于此种药膏底基中加入少量的杀菌剂(如六氯苯)、防霉剂(如十一碳烯酸盐)等等.

Harry[12]详细讨论过药用乳状液的配方. Martin[13]讨论过各种药膏底基，特别是脂肪型和蜡型的. Münzel 和 Amman[14]仔细研究过各种乳化剂对于可洗的 O/W 药膏的影响.

近来有人注意到配方对于药剂自药膏中散至皮肤的影响. Coran 和 Huyck[15]研究过水、油比例对于磺胺噻唑自冷霜型底基扩散的影响，发现自 O/W 型底基扩散的速度大于 W/O 型的. Barker, DeKay,和 Christian[16]研究不同的非离子型乳化剂如何影响氧化汞及碘的放出. 结果指示，最好的乳化剂浓度是 1%，至于类型则影响不很大.

Wood 和 Rising[17]发现，对于防腐剂，O/W 型比 W/O 型好(与 Coran 和 Huyck 的相符)；但对不同的防腐剂须用不同的乳化剂.

Halpern 和 Hartwell[18]的结果指出，在 W/O 型的防腐药膏中，水之存在对于防腐作用之产生不是必要的，但是作用之多少则与水的浓度有关.

近来又有 Rhyne, Payne 和 Hartman[19]*, Spittle 和 Hartman[20]关于药剂自药膏散出的研究. 在这些工作中，用琼脂板上金球菌 (*Staphylococcus aureus*) 生长的抑制作用和散出的水溶性染料之比色分析二种方法研究了乳化剂的 HLB 之影响.

结论是：乳化剂的 HLB 值肯定对药剂的散出有影响，但底基的表面积和底基中药的浓度也有影响. 最大的散出速度在 HLB 等于6.7和13.3. 对于水溶性的药，乳化剂的浓度会影响散出速度.

Frederick[21]和 Carter[22]则曾考虑过药物乳状液的实践和评价.

§ 8.5. 化妆品和药物乳状液的文献 关于化妆品乳状液配方的详细数据，较早的文献可参考 De Navarre[23]，近期的可参考 Harry[24]和 Sagarin[25]的著作. 前已提到的 Leslie[1]及 Hollen-

* 原书误将此文献[19]列在[32]之后——译者注.

berg[3]的文章中皆有乳状液在化妆品工业中应用的一般性讨论. Lewison[26] 和 Pickthall[27] 讨论过乳化理论在实际中之应用. Hollenberg[28]讨论过乳化剂之选择与制备；在后来一篇文章中[29]他讨论过对乳化剂的评定及研究问题. Rothemann[31]也评述过化妆品中的乳化剂.

Davies[30]讨论过表面化学在化妆品工业中的应用，包括用模型体系的聚结时间为衡量稳定性的标准.

Becher[32]对化妆品乳状液配方的理论背景作了评论，Carter[32]将理论应用于实际配方. Treon[34]简略地讨论了化妆品乳状液配方的毒物情况，这是一个极重要的问题. Howard[35]的评论中有关于原料的一些数据.

King[36]用多种配方说明非离子型乳化剂在一系列矿油基的O/W 乳状液中之应用. Hollenberg[37] 及 Ruemele[38]曾从实用的观点讨论配方.

在讨论使用特殊材料的文章中，有意义者不在少数. Schweisheimer[39]讨论过蜂蜡、鲸蜡、1-十六醇、1-十八醇、棕榈蜡、石蜡、地蜡、羊毛脂等的应用. 在两篇文章中，Wells[40]述及 cera emulsificans 的使用. 这是一种O/W 型的乳化蜡，其中含部分硫酸化的十六与十八醇. Hilfer[41]发表过使用新乳化剂的文章.

Curie 和 Francisco[42]曾列举硅树脂的性质. 这些性质指示此种树脂可为化妆品脂膏的稳定剂. Macias-Sarria[43]曾建议只用十二烷基硫酸钠为冷霜的乳化剂，Federici[44] 则建议用藻朊酸盐. 对于能够自行乳化的油类，Ruemele[45]曾提出有价值的配方，主张用碱性介质以得极稳定的O/W 乳状液. Gollier[46] 讨论过能自行乳化的单硬脂酸酯之成分，性质及用途.

根据聚氧化乙基脂肪醇对于高浓度电解质特别不敏感这一事实，有人认为它特别适用于抗发汗乳状液[47]. Colbert[48] 讨论了化妆品乳状液中羊毛脂及其衍生物的应用.

Lauffer[49] 和 Failla[50]曾讨论了将三乙醇胺皂用于化妆品乳状液. Lauffer 叙述了制备此种乳状液的三种方法，并列出了典型

配方。Fallia 讨论了较广泛的应用，并指出这类乳化剂的一些优点。

Wood[51]讨论了铵皂的应用。据他说，制备 W/O 或 O/W 型的乳状液皆可用油酸铵。加入氯化铵可增进 W/O 型乳状液的稳定性。用硬脂酸铵也同样有效，但所得的调制品较粘。

有些文章讨论特殊配方的问题。Winter[52]讨论过雪花膏（日用），Janowitz 讨论过无水润肤膏[53]、W/O 雪花膏[54]及用凝胶和悬胶的雪花膏[55]。Peel[56]讨论过 W/O 面膏及夜用雪花膏[57]的组成，配方及生产。Hilfer[58]讨论过润肤膏的配方，Keithler[59]则注意洗剂(lotion)。

Peel[60]也讨论过 W/O 型亮发油。此种商品中近来发展了一个新的类型，其特点是用不稳定的乳状液。摇动时瓶中的植物油与水成乳状液，不用时则分为两层[61]。

Sollazzo[62]考虑过将油乳化于石蜡中的问题，提出多种藻朊酸盐及非离子型的化合物为乳化剂。在讨论制备酸性洗剂时，Avis[63]将制备稳定乳状液时所遇到的问题说得非常清楚。Swallow[64]的文章中叙述了许多化妆品及药物乳状液的配方。

Vasic[65]曾介绍化妆品乳状液用乳化剂的概况。含醇化妆品乳状液配方亦曾讨论过[66]，Ruemele[67]还曾讨论过基于 O/W 型乳状液的化妆品乳状液之成分、生产和包装等课题。

Kunzmann[68]讨论了液体乳状液的优点和原料，并举了实例。

Mannheim[69]曾广泛讨论了防晒乳状液和洗剂的配方，并考虑了流变性质、变应作用(allergic effect)和保藏等问题。

Wood[70]报告了预示化妆品用洗剂的流变、老化之可能性。关于适用于化妆品乳状液的乳化器类型也有过讨论[71,72]。

关于保湿剂对化妆品乳状液的影响也有很多有意思的论文。Gessna，Ohlmann 和 Roehm[73]研究过丙二醇、甘油及山梨醇对蒸发速度的影响。在水溶液中，蒸发速度降低，直到除了维持平衡所需者外，其余之水皆已蒸发；但在 W/O 乳状液中，丙二醇对蒸发速

度的影响甚微，其他二种则使蒸发加速。

Griffin, Behrens 和Gross[74]的研究远较上文详尽。他们将许多保湿剂的吸水性及其他物理性质列成表，并讨论平衡的与动力的吸水性不同之点。根据平衡数据，自他们的图可以很快地选出合适的保湿剂。

他们还研究了在许多不同湿度及保湿剂浓度时多种O/W型雪花膏重量损失的速度。在皂-硬脂酸的膏中，山梨醇的浓度越大，则蒸发越慢。此结果与 Cessna[73] 等人的不同；但是与前结果相同，加入少量的丙二醇和甘油皆使蒸发加速。若二物的浓度大到某程度，即得相反的效果。在用非离子型乳化剂所稳定的膏中，这些保湿剂的差别不这样显著。他们还提出一种测定油膏干后的结壳程度的方法。Vasic[75]也讨论过包含保湿剂的油膏配方。

Wynne[76] 研究过香精油对乳状液稳定性的效应。他发现香精油对于洗剂无影响，但是牻牛儿醇(geraniol) 和萜烯醇 (terpineol)则能使硬脂酸钾-榅桲油(quince seed oil)乳状液分层。Pickthall[77]近来也讨论过此问题。

Hilfer[78] 曾全面地讨论过化妆品乳状液的贮存稳定性及用加速检验法以测定此性质的问题。Bruening[79] 报告过分析冷霜及雪花膏的方法。

在需要加防腐剂以防细菌破坏的乳状液中，用非离子型的乳化剂可能有问题。在一系列文章中，de Navarre 及其同事[80]报告非离子型乳化剂的存在会使防腐作用失效。他们共研究了五十多个不同的非离子型化合物，二种两性电解质，三种负离子型化合物和三种季铵化合物对四十多种杀菌剂的作用。

Evans[81] 也研究此问题，结论是此问题涉及防腐剂的加溶。但此看法可能过于简单了，因为离子型的乳化剂也应有此种作用。Blaug 和 Ahsan[82] 研究了非离子型乳化剂和公认的防腐剂，如对羟基苯甲酸酯和山梨酸，形成络合物的问题，这可能提供了一种更有希望的解释。

Charles 和 Garter[83] 报道了已获得应用的许多防腐剂，近来

Nowak[84]评论了全面的情况。

擦亮剂(Polishes)

擦亮剂是油或蜡在水中的乳状液。作此种乳状液配方之时必须注意它们的最后使用状况；即使用之后，它们必须破坏以使起擦光作用的组分能展成一个平滑均匀的膜。这就常常对于配方的人提出互相矛盾的要求。例如使用之后地板蜡中的蜡必须不再易于乳化，否则会产生水印；在另一方面，倘若一点乳化性也没有了，则将来要将蜡除去时就会遇到很大的困难。

§ 8.6. 油基擦亮剂 此种擦亮剂易用非离子性乳化剂制备。例如有的厂家用下列配方作家具擦亮剂[85]：

油基家具擦亮剂

成　　分	%
矿物油	40.0
"Ethofat 60/15"[1)	2.5
"Ethofat 60/20"[1)	2.5
水	55.0

1) 都是环氧乙烷和硬脂酸的缩合物之商品名称——译者注。

近来以硅树脂为基底的擦亮剂日益重要，其一个典型的配方如下[86]：

硅树脂擦亮剂

成　　分	%
硅树脂 (DC200, 300—500 厘泊，或 SF 96)	2.00
煤油或矿油精	8.00
"Ethomeen S/12"[1)	0.25
"Arquad 2C"[2)	0.25
水	89.50

1) 是环氧乙烷和混合脂肪胺的缩合物之商品名称——译者注。
2) 是二椰子油基二甲基氯化铵之商品名称 —译者注。

有人建议过，于硅树脂外在擦亮剂中再加些蜡。

§ 8.7. **地板擦亮剂** 生产地板擦亮剂时人们喜欢用胺皂。Kroner[87] 曾有一篇有用而且完备的文章叙述此种擦亮剂的生产技术。在此文中所说的配方中有蜡的乳状液及一种虫胶（shellac）的水溶液，虫胶的加溶剂是氨。虫胶是擦亮剂中常用的补充料（extender）。虫胶量少则擦亮剂有抗水性，有弹性，易于重新擦亮；虫胶量多则膜硬、不滑，但抗水性差而且不能重擦。显然，一个好的配方必须善于折衷。

Kroner 提出的地板擦亮剂的蜡乳状液配方如下：

地板擦亮剂（蜡乳状液部分）

成　　分	份　　数
棕榈蜡	100
油酸	20
对氧氮六环	13
硼砂	4
水	363

将其与下述成分的虫胶溶液掺合：

地板擦亮剂（虫胶溶液部分）

成　　分	份　　数
脱色虫胶	25
氨水（28%）	3.6
水	171.4

此二溶液是分开配的。最后成品中含 100 份蜡乳状液，10—20 份虫胶溶液。

详细地考虑此乳状液的制备是很有意义的．混合是在一个有蒸气套的容器中进行的．靠着器壁有很长的刮刀以防止蜡粘在壁上．图 7-16 型的混合器在此处很合用．

将蜡热至 95°C．蜡一软到可以搅拌的程度立即开动搅拌器．蜡将熔完时，加入油酸．熔化完全后，将对氧氮六环徐徐加入．此后三分钟内不再加料．应严格注意，不使温度超过 95°C以防止对氧氮六环蒸发（此物的沸点是 128°C）．将 4 份硼砂溶于 40 份的开水中．将此溶液分为数小份，徐徐加入．继续搅拌，直到混合物呈完全均匀状态．加硼砂溶液时，蜡变成很稠的浆状透明体．继续加入大量沸水，溶液转稀．全部之水加入后，使溶液徐徐冷至室温，并补充蒸发之水，然后过滤．自蜡开始熔化直到冷至室温，搅拌皆不能停止．

这个标准的混合技术约需半小时．若于加完硼砂溶液后将混合物在激烈搅拌之下很快地加入所剩之开水中，可以省些时间．另一个加速的方法是刚刚在加入硼砂之前，于蜡、油酸及对氧氮六环混合物中加入约 0.5%的乳化剂(Kroner建议用Emulphor O*)．按照 Kroner 的意见，这可以更降低界面张力，加水可以加速．

制备虫胶溶液的方法如下：将 2/3 所需的水与氨水热至 55°C．在搅拌之下将虫胶徐徐加入此溶液中，同时将温度徐徐升至 90°C以使虫胶完全溶解，并将所余之水加入．不停搅拌，将溶液冷至室温，补充所失之水，过滤，然后将乳状液与溶液按照指定的比例混合．

在此型的擦亮剂中对氧氮六环是最好的乳化剂．但其缺点是沸点太低，故须严格控制温度，而且价格昂贵．其他胺类，如各种乙醇胺的缺点是沸点太高．

有人建议用 2-氨基-2-甲基-1-丙醇为乳化剂[88]．此物的沸点(165°C)高于对氧氮六环．这不是很大的缺点．二者的分子量是同级的，故以重量计，其效率差不多．根据 Frump[88]的结果，以重量计，此物的效率比对氧氮六环还高些．

---

* 见§5.14 中的译者注——译者注．

我们也可以用非离子型的乳化剂制备此型的擦亮剂。一个简单的配方如下[89]：

干-亮地板擦亮剂(非离子型表面活性剂)

成　分	%
棕榈蜡	10
"Tween 80"	3
水	87

Leslie[1]曾指出，除了以往最常用的棕榈蜡之外，还可以用蜂蜡、小烛树蜡、地蜡、石蜡及褐煤蜡等。除了胺及碱皂之外，还可以用硫酸化的油、甘油或二醇的脂肪酯、二醇醚及磺酸盐、磺化烃类等等为乳化剂。

现时的地板擦亮剂几乎已完全排除了蜡的成分，而采用高分子乳液作为擦亮剂的基底。Brunson 和 Queen[90]采用能乳化的聚乙烯，其配方如下：

典型的聚乙烯乳状液

成　分	份　数
"Epolene E"*	40
"Brij 30"	11.2
"Span 85"	0.8
50%KOH溶液	1.2
水	150

将乳化剂和 KOH 溶液加进熔化的聚乙烯，然后在充分搅动和95°C的情况下倾注入水，连续搅动直到乳状液冷却至室温。文中还讨论了采用高压蒸气的更快的技术。

§ 8.8. 擦亮剂的文献　除了 Frump[88] 的论文外，Eaton 和 Hughes[91] 也考虑过用胺类为棕榈蜡的乳化剂。他们测定乳状液

* 一种低分子量的聚乙烯之商品名称——译者注。

的浑浊度以衡量胺的类型及用量对于颗粒大小的影响。他们用过的胺有乙胺、乙基羟基乙胺、乙基二羟基乙胺、异丙基羟基乙胺、异丙基二羟基乙胺、二乙基羟基乙胺、三羟基乙胺及对氧氮六环。结果指示，胺对油酸的比例必须超过一个最低数目，但不能超过一个最高的数目。在此二者之间有一个最合适的比例使我们可以得到最细的颗粒。此最合适比例在 0.7 与 1.5 之间，因胺而异。

Trusler[92]全面地讨论过蜡用乳化剂的问题，包括统计及经济两方面。Behrens 和 Griffin[93] 讨论过 HLB 原理(§6.26)对于蜡的乳状液之应用。

用电子显微镜观察的结果 Schoenholz 和 Kimball[94] 证明在一种擦亮剂乳状液中蜡的颗粒在 0.05—0.1 微米之间，乳化剂/蜡的比例增加，则颗粒变小。

Welch[95] 相当详细的讨论过硅树脂在擦亮剂中之应用，并举出一些实例。Kselik[96] 和 Clark[97]皆讨论过在此种乳状液中用聚乙烯代替蜡的问题。后一著者从耐久性、光泽及韧性各方面强调此新材料之优点。

Treffler[98]对于自行擦亮的蜡乳状液作过很多研究。他研究改变蜡和乳化剂的效应。所用的乳化剂中有胺和脂肪酸。

关于配方 Figliolino[99], Lesser[100] 和 Wasserman[101] 皆作过一般的讨论。关于意大利的情况，可参看 Gamperio[102]的文章。近来 Straus[103] 讨论了蜡乳状液地板擦亮剂的加工过程。Prince[104] 借化学结构讨论了棕榈蜡的乳化能力。Murphy 和 Schwemer[105]用红外光谱作了分析乳状液擦亮剂的颇有意义的工作。

乳状液涂料

乳状液涂料是一种比较简单的体系，其中有载色液(vehicle)及色料(这是使涂过的表面有颜色而不透明的固体)。此外还可以加些能挥发的冲淡剂以使其易于使用。在此讨论中我们所注意的

主要是载色液。

多年以来，涂料只有油漆与水漆两种类型*. 这两个名称表示其中的载色液. 此二种漆的重要区别是其载色剂干燥的方式. 油漆的干燥有两个步骤：第一步是冲淡剂之蒸发；第二步是油（最常用的是熟胡麻油或桐油）经过复杂的氧化及聚合反应以成结实光滑的膜. 水漆之干燥则只是水的蒸发.

此二类型皆有缺点. 水漆便宜，易于使用，但是成品一般皆不光滑且易于损坏. 油漆的膜结实光滑，不易损坏，但是价昂，而且在干燥时放出难闻的气味.

§ 8.9. 乳状液涂料的配方 近年来人们发现可以合并二种涂料的优点而减少其缺点. 这就是乳状液涂料. 此种涂料的最简单形式就是含有干性油的水漆. 比较高级的形式是用真的乳状液. O/W 及 W/O 型的乳状液皆可以用，但是人们一般喜用 O/W 型的.

Werthan[106] 叙述过一种载色液的配方. 此种配方和标准油漆载色液的差不多，但是以乳状液的形式，配方如下：

乳状液涂料（载色液）

成　　分	份　　数
甘油松香酸三酯	93
熟亚麻油	75
酪　素	42
油　酸	36
氨水（28%）	16
矿油精	93
松　油	32
液体催干剂	8
防腐剂	1
水	604

* 水漆是最古老的一种涂料. 古埃及人以酸奶和新烧的石灰组成的漆即是.

主要的乳化剂是油酸铵，酪素也是用以增加稳定性的。配方中乳化剂的总量甚高，表示在此种乳状液中稳定性是极其重要的因素。因为体系中蛋白质及油质材料的含量甚高，故须加防腐剂(氯化的苯基酚)以抑止微生物引起的分解。

所以用油酸铵为主要乳化剂是因为在干燥过程中氨会蒸发，从而导致乳状液的破坏，使所余之油膜经过氧化而干燥。

另一个类型的乳状液涂料基本上是油漆，但其中含一些油溶乳化剂。此种油漆可在搅拌之下加入水中以成 O/W 型乳状液。若是愿意的话，也可以按照普通的方式以矿物油冲淡之。

Werthan[106] 还报告过在配方中使用酪素以外的其他材料，如大豆蛋白、藻朊酸钠、明胶、斑土、甲基纤维等等。虽然这些东西可用，但 Werthan 认为酪素的产品最好。

其他类型的乳化剂也可以用。Allen[107] 叙述过一种载色液，其主要乳化剂是十二烷基硫酸钠，另加一些藻朊酸钠以增进稳定性。将此乳状载色液与色料配合，看看所得油漆的品质，可能是个有意义的实验。一种白色涂料可以按照下方配制：

乳状液白涂料

成　　分	份　　数
纯钛白	100
锌钡白	400
陶　土	180
云　母	100
乳状载色液	620

乳状液涂料的一个近代发展是用合成树脂的乳状液为载色液，油相的全部或一部分是合成高聚物。此种乳状液主要是用乳液聚合的技术生产的，将在§8.21及§8.22中讨论之。

在乳状液涂料配方中最初使用的树脂乳状液是所谓的醇酸树脂(alkyd resin)。根据 Levesque[108]，醇酸树脂是多元醇与多元

酸缩合而成的高聚酯. 若酸来自干性油，则得干性树脂. 关于此种树脂的化学和生产，可参看Levesque[108]及Ferguson和Sellers[109]. Cheetham和Pearce[110]曾详细讨论过以醇酸树脂为基底的乳状液涂料的生产.

在近来的载色液配方中，各种类型的高聚物皆得到使用. 此种乳状液的使用方式与从前干性油基的无大分别，但是油漆的性质更好. 现在我们几乎完全可以为满足特殊载色液的要求"定做"出合用的高聚物.

§ 8.10. 乳状液涂料的文献 除了上述者外，下面所举的也是值得参考的： Elm和Werthan[111]讨论过乳状液涂料的通性，特别是此种乳状液的稳定性. Iddings[112]及Payne[113]也讨论过乳状液涂料的一般问题. Musgrave[114]叙述过乳状液技术在生产乳状液涂料中的应用. Paxon[115], Burr和Matvey[116], Steig[117]及Chatfield[118]等人讨论过配方问题. McLean[119]讨论过在配方中使用高聚物，如聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物等等的问题. Davis[120]详细讨论过此种类型的内部增漆配方. 关于乳状液涂料的原料，文献不少. 在这方面Cogan和Clarke[121]不久前发表的文章是有用的. Palmer和Case[122]讨论过用乙酸乙烯酯共聚物的载色液，Agabeg[123]讨论过苯乙烯乳状液，Hand[124]讨论过聚丙烯系的乳状液. 关于最近的醇酸树脂的结果，可参考Hurd[125]的文章.

近年来，适合于外部用的乳状液涂料得到了发展. Allyn[126]讨论过用于此目的之丙烯型乳状液，而Fikenscher[127]曾讨论过聚乙酸乙烯酯型的乳状液. Kubie, O'Donnell, Teeter和Cowan[128]曾讨论过自亚麻子制得的乳化剂用于涂层的问题. Cowan和Gast[129]评论了乳状液涂料中植物油的一般应用.

Brown[130]曾讨论与涂料有关的高分子体系中表面活性剂的作用，Bass[131]特别讨论了正离子剂. Becher[132]评论了与此有关的液-液界面的表面化学.

Ford[133]有关于在乳状液涂料生产中使用胶体磨的有价值的

论文.

§ 8.11. 硝化纤维漆乳状液 虽然严格说来，这不是乳状液涂料，但是在此处仍可简单地讨论一下. 通常硝化纤维漆是在能挥发的溶剂中使用的，但是在某些用途中(如处理多孔的表面)，将其变为乳状液的形式使用是有好处的.

此处所用的乳化剂必须不含电解质，而且基本上是中性的. 在实际中漆的本身是酸性的，故所用的乳化剂必须是在酸性介质中稳定的.

对于硝化纤维漆，十二烷基硫酸钠和磺化蓖麻油的混合物是合适的乳化剂；对乙基纤维，可用油酸钾；对"Parlon"* 可用油酸钠. 于水相中加少量的保护胶体，如 CMC、酪素等等，可能增加稳定性.

Simpson[134] 曾对此种乳状液的粘度作过有意思的研究. 只有在低相体积时，以聚乙烯乙酸邻苯二甲酸钠稳定的硝化纤维乳状液才是牛顿型的流体，在高浓度时它是假塑性的流体. 乳化剂的浓度、分散相的体积和外相的粘度若增加，"残余"粘度(即外延至剪速为零的数值)也增加.

关于硝化纤维乳状液的配方及生产，可参考 Campbell[135].

农业喷雾剂

用化学药品为动植物的杀虫剂由来已久，以乳状液的形式使用杀虫药也有近百年的历史. 除了在生产中的重要性之外，此类任务对于乳状液配方也提出一些有普遍意义的问题.

§ 8.12. 农业喷雾剂的配方 农业喷雾剂一般皆以所谓"浓乳状液"的形式出售. 这是毒剂在有机溶剂中的溶液，其中含有油溶乳化剂. 使用之时加入适量之水，手摇之即得所要的乳状液. 此种乳状液一般皆是 O/W 型的，但也有少数例外.

---

* 一种氯化橡胶的商品名称 ——译者注.

显然，在此种情形下欲得乳状液，对于乳化剂的选择必须谨慎从事。特别是所用之水可有各种硬度，故此乳化剂必须是不怕钙的。这种要求就取消了多种负离子型的好乳化剂。我们可用正离子型的乳化剂，因其一般不怕硬水，但是多数配方中皆用非离子型的。近来渐有人用非离子型与负离子型的混合物于此种乳化剂。

在旧型杀虫喷雾剂中活性成分是矿物油或焦油馏液，其作用是使害虫窒息而死。此类喷雾剂的一种典型配方如下[136]：

自乳化的农业喷雾剂

成　　分	%
农业喷雾油	97.5
"Ethofat 142/15"*	2.0
Mahogany 皂**	0.5

近年来喷雾剂中 DDT、八氯化甲桥茚 (Chlordane)、毒莰烯(toxaphene)等型的杀虫药之使用日益增多。一个用正离子型乳化剂稳定的含 DDT 的可乳化浓溶液可按下配方制备[137]：

DDT可乳化浓液

成　　分	%
DDT	25.0
"Arquad 2 C"***	1.0
"Ethofat 142/20"*	0.5
二甲苯	73.5

用非离子型乳化剂可以制备很浓的 Chlordane液[138]：

* 都是环氧乙烷和松香、脂肪酸的缩合产物之商品名称——译者注。
** 油溶性石油磺酸盐的俗称——译者注。
*** 见§8.6 的译者注——译者注。

Chlordane 可乳化浓液

成　　分	%
Chlordane	74.0
煤　油	21.0
"Atlox 3404"[1]	2.5
"Atlox 3403"[1]	2.5

* 主要成分可能是聚氧乙烯山梨醇的脂肪酸、树脂酸混合酯的商品名称——译者注。

这些类型的浓液很容易分散成相当稳定的乳状液。图 7-11即此种乳状液形成时的照片。事实上，此种乳状液的稳定性必须很好地平衡。在喷雾器中必须是很好的乳状液，喷到叶上之后须几乎立时就破坏。能办到这一点毒剂就在叶上形成膜而不会很快消失。若是乳状液不破坏，则一部分毒剂自叶上滴下，而无代价地损失了。Smith 和 Goodhue[139] 强调过喷雾用乳状液的液珠大小的重要性。若是太小，则与叶面接触后破坏得不完全；若是太大，则容易分层，因而使毒剂在叶上的分布不均匀。

Furmidge[140]研究了喷雾剂滞留在植物叶子上的表面化学，Haydon[141]自双电层理论出发考虑了叶子表面和乳状液小珠间的相互作用。Eaton[142]对这类喷雾用乳状液的一般物理化学要求作了讨论。

关于油型乳状液的老文献，Woodman[143] 曾有很完全的评论。Felber[144]研究过农业乳状液喷后所成之膜。关于 DDT 乳状液的文献相当多，如 Jones 和 Fluno[145]，Plante[146] 及 Hackman[147] 等的文章。Plante 文中有关于用多种有机溶剂配方的重要数据。

Sparr 和 Bowen[148]广泛的研究过军用杀虫剂配方的乳化剂。他们发现，对于 Lindane, DDT, 和 NBIN 三种毒剂，环氧乙烷与九烷基酚所成的乳化剂中之 C_2H_4O 克分子比例各有一个最合适的数值。Brown 和 Riley[149] 讨论过在这些配方中给乳化剂评价的

问题。

Gladstone[150]曾相当详细地讨论过浓乳状液的配方，Fischer[151]近来讨论了这方面乳化剂的现状。关于农药乳状液的检验可参考 Behrens[152]的文章。

食品乳状液

乳状液技术的一种最重要的应用是制造食品。有些最古老的乳状液，如奶油、凉拌菜的卤汁等等，就属于此类，至于将乳状液理论应用于烘烤过程及医疗食品则是近代的发展。

§ 8.13. 蛋黄酱及卤汁 最富于教育意义的食品乳状液可能是蛋黄酱。蛋黄酱基本是一种O/W乳状液，其中的分散相约占60—80％。对于稳定性的相体积理论，这实在是一种严重的挑战，特别是在食品乳状液中我们对于乳化剂的选择受了严格的限制。事实上蛋黄酱中的乳化剂是几百年来人们就已熟悉的蛋黄与芥末。

对于生产蛋黄酱的问题，Corran[153]发表过一篇非常全面的文章。根据 Corran，蛋黄酱的一种商品中的标准配方是：

蛋 黄 酱

成 分	%
油	75.0
食盐	1.5
蛋黄	8.0
芥末	1.0
水	3.5
醋(6%乙酸)	11.0

此外还可以加一点调味生色的材料。此处须注意的是大部分的水相是和醋一起加入的。Corran 详细讨论了影响蛋黄酱稳定性的各种因素：

1. 蛋黄；2. 相体积；3. 芥末的乳化作用；4. 混合的方法；

5．水的硬度；6．粘度．

自然，这些因子并非同等重要．从很多方面看来，最重要的是第一项，因为对此体系，蛋黄远远不是最合适的乳化剂．考察蛋黄的成分就可以说明这一点．蛋黄的成分约略如下：

蛋　黄

成　　分	%
脂　肪	22.5
蛋白质	16
卵磷脂	10
胆甾醇	1.5
盐	2
水	48

其中的表面活性物质是卵磷脂和胆甾醇．主要的活性物，卵磷脂，是很好的 O/W 乳化剂，但胆甾醇则是有效的 W/O 乳化剂．正如我们所预期的，此物是困难的来源．从前已经提过 Corran 所作卵磷脂/胆甾醇比例对乳状液类型影响的研究（§5.8 及表 5-1）．自这些数据可得结论如下：在约 50-50 的油水乳状液中，若卵磷脂/胆甾醇比例低于 8:1，体系即发生变型而成了 W/O 型的乳状液(在天然的蛋黄中，此比例才有 6.7:1)*．

如此考虑之后，我们可以说，稳定的蛋黄酱乳状液所以能实现的唯一原因可能是因有芥末存在．在稳定蛋黄酱的过程中，芥末是一种粉末乳化剂(§4.27—§4.29)．

Corran 研究了一系列的橄榄油在石灰水中的乳状液以说明芥末的效率．他将同体积的橄榄油和水放在一起而摇荡之，水中之钙自然就和油中之自由酸化合而成钙皂．如所周知，此皂能稳定W/O乳状液．他观察加人芥末粉对于乳状液类型的影响．在他的实验中，粗和细的粉末皆曾被采用．他的一些结果列在表8-3及8-4．

* 这个结果可以解释下述事实：新鲜的蛋黄比贮藏一个时期后的更令人满意，因有的卵磷脂会破坏，故卵磷脂/胆甾醇比例变得不利了．

自表中数据即可看出，只须有 2%的芥末粉即可使体系变成 O/W 型的乳状液. 正如所预期的，粗粉的效率较低.

表 8-3 细芥末粉对石灰水-橄榄油乳状液的影响[158]

芥末 (%)	乳状液类型
0	W/O
0.17	W/O
0.3	主要是W/O(不稳定)
0.5	主要是W/O(不稳定)
0.7	主要是W/O(不稳定)
1.0	多重(不稳定)
1.25	多重(不稳定)
1.7	主要是O/W(不稳定)
2.1	O/W
3.3	O/W
4.2	O/W

表 8-4 粗芥末粉对石灰水-橄榄油乳状液的影响[158]

芥末 (%)	乳状液类型
0	W/O
0.4	W/O
0.8	W/O
1.25	W/O
1.7	W/O
2.5	多重(不稳定)
3.3	多重(不稳定)
5.9	多重(不稳定)

前已指出，在蛋黄酱中，相体积的情形对于我们所要得的乳状液类型是不利的. 所采用的制备技术对此情形也没有改善. 习惯的方法是将各种固体(蛋黄，芥末及调味香料)在一起干磨. 然后加入小量的水，在激烈搅拌之下将油徐徐加入以成一很粘的"核心"，然后再加水以将"核心"冲稀至所要的成分. 这些制备"核心"

的条件应当有利于 W/O 型乳状液之形成， 而不利于我们所要的 O/W 型，虽然乳化剂对于此点稍微有所改善。

但是这个习惯传下来的方法却有完全合理的解释。除非是所用的方法能够在很早的阶段即得到很稠的产品，混合的效率就很低，因而不能很好地均化。利用胶体磨可以部分地克服此种困难，但是应当注意，不要使颗粒变得太小，因为若是颗粒太小，界面积就可能大到使乳化剂不足为稳定之用。



图 8-1 一个现代蛋黄酱车间
应用胶体磨均化产品。

Corran 也研究过搅拌的时间和温度对最后产品的粘度之影响。倘若酸组分不是在最初阶段加入，产物的粘度即不断地随着搅拌时间增加。若在最初阶段即将醋加入，即使是一部分，则稠度与搅拌的关系不明显。加胶可能增加稳定性，硬水则可能有坏影响。

图8-1是一个使用胶体磨的近代蛋黄酱厂。Smith 和 Rees[154] 曾讨论了在这类厂中蛋黄酱的连续生产。

与蛋黄酱相反，另一食品乳状液，凉拌菜卤汁(salad dressing)

的制备则比较简单．这也是O/W乳状液，主要是用蛋黄稳定的．但油的浓度比前者小得多，一般才有45%左右，并且还常用各种胶为另外的稳定剂，因此几乎用任何技术皆可得完全稳定的乳状液．

§8.14．烘烤食品 乳化剂在烘烤食品中的使用是很广泛的．一般地说，乳化剂有两种用处．制生面团之时若有乳化剂，各组分就搀合得更均匀，因此对最后产品的质量有好影响．第二种好处是使最后产品发霉较慢．

作用的详情现时还不清楚，有人认为这是阻止饼或面包中淀粉成氢键的结果．

Jooste 和 Mackey[155]发现，制饼时若加一些甘油单硬脂酸酯，脂肪和气泡皆分散得更细．分散所以改善是因为乳化剂聚于脂肪-液体及空气-液体的界面．若在烘烤过程的初期蛋白质即凝结，则乳化剂对于脂肪及空气分布的稳定作用最显著．用3或6%乳化剂的效果没有区别，将乳化剂分散于脂肪中或水中亦无不同．

Skovholt 和 Dowdle[156]研究面包，其中含3或2%的油* 及聚氧乙烯硬脂酸酯及植物油的甘油单酸脂各0.5%．面包压缩性质表示此二者皆能有效地阻止发霉．他们还注意到面包在较冷天气(如冬天室内温度)比在较热天气(如夏天)易于变硬．

Truax 和 MacDonald[157]曾对几个变数对油之影响作了细致的统计研究，用的乳化剂是甘油单酸酯．结果证明乳化剂的α-甘油单酸酯含量和碘价能在很大范围变化而基本上不影响油* 的性能．另一方面，脂肪油的选择和调制条件则是相当重要的．

Handleman, Conn 和 Lyons[158]曾应用表面化学的概念分析奶油蛋糕中泡沫形成的作用，得出的结果有实践意义．

Pyler[159]曾详细讨论过乳化剂在烤品工业中的应用．近年来，对于烘烤食品和一般食品中所用乳化剂的类型作了严格的限制．Brokaw[160]近来清楚地总结了大多数乳化剂的情况．关于食品添加剂的应用可参考 Meyer 的总结[161]．

* 是指猪油或奶油(shortening)——译者注．

§ 8.15. 人造奶油 在美国，人造奶油是精炼过的植物油在刚消过毒的牛奶中之乳状液。也有用动物油的，但其量不多，而且常是与植物油合用的。在欧洲大陆则用鱼油，特别是鲸鱼油。

Clayton 记载过典型人造奶油的成分如下[162]：

人造奶油中的脂肪组成

成　　分	%
牛　油	15
椰子油	15
棕榈仁油	50
花生油	10
棉子油	10

这是一个动植物油的混合物。

根据 Clayton，在美国(在英国亦有如此作的，但较少)一般是将油脂混合物熔化，然后将其与牛奶均匀地搅在一起，此牛奶是事先用某种奶酸菌"催熟"过的。

生产人造奶油的基本问题是制备一个稳定的 W/O 乳状液，其中含 77—84%的油脂和 23—16%的水(来自乳浆)。所用牛奶的温度约为 7°C，油相加入时的温度约为 40°C。将乳状液冷却然后加工。冷却使粘度陡然增加，对于乳状液有稳定作用；同时对于最后成品，高粘度自然也是我们所欢迎的性质。在低温加工的目的是将过剩之水挤出，并将其包藏在塑性主体之中。

Bailey[163]相当全面地讨论了人造奶油的组成和近代的生产技术。近来 Meyer[164]也有关于这方面的介绍，但没有那么详细。

医用乳状液

虽然将药材制成乳状液的形式已实践了许多年，但其优点只是在较近期的医疗实践中才开始充分利用。二种重要的技术即是

口服和注射。

§ 8.16. 口服 对营养不良，证明用含40%花生油的乳状液是有效的，可以口服也可以注入静脉[165]。Geyer, Olsen, Andrus, Waddell 和 Stare[166]叙述过此种乳状液的制备(要求无毒菌的)。Lambert, Miller 和 Frost[167]评价了用于此种乳状液的乳化剂。

因为此类乳状液需要压热，故此 Benerito 和 Singleton[168]研究了升高温度对常用乳化剂的影响。Singleton, Benerito 和 White[169]还研究了冻结-熔化循环对这类乳状液的影响。Singleton, White, Ditrapani 和 Brown[170]近来报道了一种适用于此目的之乳化剂。

§ 8.17. 注射 为了可用大剂量，注射所使用的药剂通常是W/O型的乳状液，在乳状液降解时药剂就缓慢地为有机体吸收。

制备乳状液通常用一种叫 Freund 的辅药为介质，它是一种 Arlacel A(甘露糖醇单油酸酯)在轻矿物油中的混合物[171]。Arlacel A 与矿物油的比例一般是1:10[172]。所以将其叫作辅药是由于下述事实：用乳状液式的药剂时，其疗效超过单纯使用的较大剂量所预期的。

例如，Salk 及其同事[173]广泛研究了乳化的流行性感冒疫苗之使用，发现用乳状液药剂治疗的病人所显示的抗体水平约为用平常方法治疗的十倍，而且可保持这个水平达二年以上。

近年来 Loveless[174]和 Brown[172,175]研究利用高浓度乳化药剂一年或二年注射一次以治疗变应(allergies)的可能性，证明比传统的变应治疗所用的连续低量注射更好。虽然此种技术离通用还颇遥远，而且还有某些争议，但自其应用无疑已得到了显著的效果。

Berlin[176]曾叙述了此种技术的使用保证了 Arlacel A 的生理安全，Davenport[177]曾评论了药剂中矿物油辅药之应用。

沥青乳状液

使用沥青乳状液的机会很多，其主要目的是要使表面具有抗水性．常遇见的用途有：铺路(这可能是最重要的用途)，建筑(屋顶及地面)，浸纸或布，绝缘，绝热，粘合(软木或石棉)等等．制造煤球或碳电极时也用此种乳状液．

§ 8.18．铺路 对于沥青乳状液的用途研究最透的可能是铺路．以乳状液的形式使用沥青的主要优点是容易铺．乳状液的流动性远远大于沥青的熔体，故比直接用沥青时铺得快而且平．此外，可将乳状液铺在湿的地面上，若完全用沥青就不能达到此目的．

沥青乳状液的配方是一个复杂的稳定性问题．一方面，我们希望乳状液相当稳定，以便于自产地运到工地或贮存一个时期而不至于破坏；另一方面，我们又希望在铺上之后很快就破坏，以便于沥青展成一膜并很快地凝固．

这类乳状液的配方很多，专利不下几百种．关于较老的文献，Berkman 和Egloff[178]以及 Clayton[179]有很完备的记载．

在最简单的配方中，水相中有碱．均化之后，此碱与沥青中的自由环烷酸化合成皂．此皂即是乳化剂．显然，此种乳状液的稳定性与沥青的性质大有关系，有时可能还需要另外加些皂或其他乳化剂．一个典型的配方如下：

沥 青 乳 状 液

成 分	%
地沥青	55
水	44
亚麻酸钠/碱	1

近年来，以正离子型乳化剂稳定的沥青乳状液逐渐普遍．这

种乳状液具有某些优点，因为荷正电的乳状液颗粒显然会与聚集体上的负电荷连接．这类乳状液的一个典型配方如下[180]：

正离子型的沥青乳状液

成　　分	份　　数
沥　青	65
水	35
"Redicote E-9"*	0.15—0.25
盐酸(浓)	0.10—0.20

盐酸是用以调节乳状液的 pH 至 6.0—6.5．

非离子型的乳化剂在某些特殊应用中也有一些用途．这些乳状液通常是用均化器或胶体磨制备的，但有时激烈搅拌就够了．

§ 8.19．沥青乳状液的文献 最早研究胶体化学的可能是 Nellensteyn[181]．他指出，喷在地面上之后，乳状液的破坏有两个原因：

1．乳化剂的吸附；

2．界面张力及界面电情况的改变．

根据其稳定性，乳状液可以分为不稳定、半稳定和冷稳定**三种．稳定性的可能改变可以 Keppler, Blankenstein 和 Borchers[182] 的研究为例．他们固定了水相中乳化剂的浓度而研究沥青乳状液的可破性(breakability)与沥青浓度的关系．他们用倾于 100 克标准石头上便行破坏的乳状液重量来衡量可破性．他们的部分结果见图 8-2．

前已提过 Lyttleton 和 Traxler[183] 对于沥青乳状液粘度的研究(§ 3.12)．他们的结论是：合乎牛顿流型的工业沥青乳状液很少；多数的粘度皆因剪速增加而下降[184]．

Nüssel[185] 讨论过制备此种乳状液的问题．他强调水的硬度

* 一种正离子型表面活性剂的商品名称——译者注．

** 所谓冷稳定者即在冬天可作修路之用——译者注．

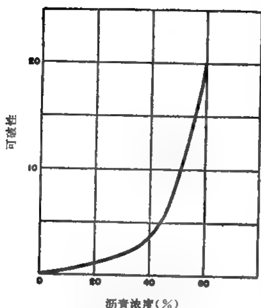


图 8-2 沥青乳状液的可破性与沥青浓度的关系[188]

对于稳定性，特别是运输时的稳定性之影响。关于沥青乳状液之制备，Becker[186]有很详细的指导。Rick[187]叙述过此种乳状液的生产、性质及用途。Gabriel[139]的较老但仍很有用的文章则讨论物理性质的测定。

Аветикян 和 Гольдберг[188]研究过沥青的性质对于乳状液稳定性的影响。他们发现，若沥青富于环烷烃，则用环烷酸钠乳化时最稳定；若富于芳香烃，则最好的乳化剂是苯甲酸钠。

他们也研究过乳化剂的性质及浓度的影响[189]，发现 0.0035 M 油酸钠的效率与 0.35 M 硬脂酸钠的一样，环烷酸钠的效率随着分子量增加；若达到 394，则其效率大于油酸钠的。

Arriano[190]总结了一些测定沥青乳状液的聚沉指数的方法. Klinkman[191]评述了测定稳定性的方法。

Gabriel 和 Peard[192]将检验铺路乳状液的方法分为两类："模仿的"及"经验的"。"模仿"的检验企图在小规模上重复在大路上起作用的一切因素。此种方法的价值是代替在实际的路上试用。

Harsch 和 Spotswood[193]曾设计了一种仪器以测定沥青乳状液的破坏速度，并用以研究破坏的机理。他们的结论是：破坏是由于(1)水的蒸发；(2)沙石中能溶盐类所生的化学效应；(3)沙石表面所生的物理效应。

Evans 和 Keiller[194]设计过一种仪器以测定沥青乳状液的膜对于水的透过性。Blakely[195]讨论过利用沥青乳状液防止堤下及

堤中之漏水问题。

Raudenbusch[196] 和 Bradshaw[197] 近来评论了沥青乳状液的生产，包括沥青成分的影响、乳化剂的性质和搅拌方式等数据. Letters[198] 在一篇综合评论中从基本观点出发概述了正离子型沥青乳状液的领域。

§ 8.20. 一些专利 在此节中要叙述一些近来的有关专利. Grader[199,200] 曾建议过用氯化松浆油为乳化剂. Buckley[201] 叙述过如何加用 Vinsol 树脂以增加乳状液的稳定性并改善其干燥性质. Chadder, Spiers 和 Arnold[202] 提出过一种制备沥青乳状液的方法，其特点是先制成 W/O 型的，再使之变成所要的 O/W 型的.

Barth[203] 的专利说，用 NaOH 处理铝，铜，铁或铅的蜡酸皂，所得的产品是制沥青乳状液的优良乳化剂. Carr[204] 提出过一种制造低粘度沥青乳状液的方法. Johnson 和 Brown[205] 用锌与松浆油的反应产物和油酸酰胺的混合物为乳化剂以制备 W/O 型的沥青乳状液.

Mayfield[206] 得了另一类型乳化剂的专利. 此乳化剂是不溶于石油烃中的松树脂之磺化产物. Gabriel 和 Rawlinson[207] 的专利是用斑土生产低粘度乳状液，其中的沥青含量不超过 25%.

Borglin[208] 的专利中用酪朊酸钠为稳定剂. 他强调使用软水的重要性. Mayfield[209] 利用皂化松香油制得一种具有很高可破性及很好物理稳定性的沥青乳状液. 在另一专利中[209]，他用 0.01—0.1% 甲基纤维控制此乳状液的粘度.

Arnold[210] 用碱与淀粉混合物先制成 W/O 型的乳状液. 继续加入碱-淀粉溶液、溶于碱的酪素及 NH_4OH，此乳状液即变成所要的 O/W 型. 改变乳化剂的量可以控制破坏的速度.

Fratis 和 Oakley[211] 将沥青中的酸分为两种：若其分子量低于 400，就叫作环烷酸；若超过此值，就叫作沥青酸. 分子量在 500—900 之间的酸所成的盐能乳化沥青. 若沥青所含的酸不是在此最好的分子量范围之内，或其量不在最佳含量范围之内，则适量地加入分子量合适的酸仍能使之乳化.

Allen[212] 主张用含 5—20 个碳原子的饱和或不饱和的直链脂肪胺为反脱落剂*，Johnson[213] 则用少量(1%)的胺皂以改善粘附及老化性质。

Worson[214] 用碱土族(如钙、钡、镁、锶)的中性盐与可以重新乳化的斑土以制备沥青乳状液，其干后之膜不能重新乳化。

Manzer[215] 的专利中用重铬酸钠和重铬酸钾以改进沥青乳状液的粘附性能，McCoy[216] 为同样目的采用重铬酸铵。

根据意大利的专利[217]，在 100—120°C 用 0.5 至 3% 的浓硫酸处理沥青可以改善其乳化性质。

McCoy[218] 曾得到制备非碱性沥青乳状液的专利。他所用的稳定剂是磺化松浆油与少量的重铬酸钠。前者可高至 10%，后者则只有 0.2—0.3%。

Craig[219] 用陶土为沥青乳状液的主要乳化剂。Cross[220] 所用的非离子性乳化剂是环氧乙烷与脂肪仲胺的加成物。

关于沥青乳状液的标准及检验方法可参考 ASTM 的刊物[221]。

乳液聚合

§ 8.21. 此法的优点 如所周知，高分子化合物的生产是日益重要的技术问题。此种材料的年产量是以百万吨计的。

最早的聚合技术只是简单的分批法。在合适催化剂的作用下使体相中的单体或其混合物化合直至达到所要的聚合度。除非聚合度是极其有限的，此并非好办法，这个过程会遇到很大的困难。这是因为聚合乃放热很多的反应，而温度之升高能产生我们所不愿意要的效应，故此必须将体系很快冷却。然而即使反应发生得不多，体系的粘度已经很高，这就使高效热传导所需要的高效搅拌不易实现。

* 在湿的天气或遇到水，沥青与砂石有脱离的倾向。此种现象谓之脱落 (stripping)——译者注。

用悬浮聚合可以避免一些困难，但是乳液聚合却代表一个大进步，虽然此方法本身也有其特殊的问题．反应所生之热很容易散入水相，并且在此种情形下粘度不因反应而增加很多，故此高效搅拌可以实现．此外因为催化剂能溶于水，故其效率增加，聚合反应可在较低温度进行，这也是有利的条件．最后，为某些目的，例如成膜，最好使用浆状的高聚物，而用此法所生产的高聚物正是此种状态．

多数聚合反应皆是在碱性条件下进行的．作为此种乳化剂，皂类特别合适．但是也有用正离子型乳化剂者（如氢氯化十二烷基胺）．我们没有理由可以断定，在适当的条件下，非离子型的乳化剂不能应用．一个典型的乳液聚合配方（GR-S 人造橡胶）如下：

乳液聚合配方 (GR-S)

成　　分	%
丁二烯	25
苯乙烯	8.5
乳化剂	1
催化剂	0.5
水	65

此反应以离子为催化剂．普通用的是过硫酸钾，虽然 $H_2O_2+Fe^{2+}$ 或水溶的有机过氧化物也可以用．

§ 8.22．乳液聚合理论　虽然关于乳液聚合理论的文献很多，但是基本理论则是 Harkins[222] 所提出的，至于证实此理论的实验则是 Smith 和 Ewart[223,224] 所作的．

根据 Harkins 的理论，单体分配于三个不同的相中：少量溶于水相，一部分成乳状液的液珠，另一部分则加溶于表面活性剂的胶团之中．表面活性物也是如此分配的．显然，乳化剂的浓度必须能够满足这些需要．

引发反应是在水相中发生的．如此产生之单体自由基扩散入胶团而发生聚合反应．在乳状液的液珠中只有极少量甚至没有聚合反应．液珠的功用只是单体的储蓄器．胶团中的单体因聚合而减少，液珠即将其中的单体输入胶团以补充之．在显微镜下可以实际看见液珠渐渐缩小，而胶团渐渐长大[222]．

在其长大之时，胶团先自溶液中最后自液珠表面上吸附乳化剂．因此乳化剂成了高聚物液珠的稳定剂．虽然才看之时，这个反应机理的现实性似乎不大，但是 Smith 和 Ewart 的实验却支持这种看法．他们发现，聚合速度主要依赖质点的数目，而此数目主要依赖乳化剂的浓度．

McCoy[225] 讨论了表面活性乳化剂类型和浓度对于乳液聚合速度、颗粒大小、稳定性和分子量(在某些例子中)的影响．

Greth 和 Wilson[226] 的研究很有意义，他们用油水账法定量测试了某些参数．他们采用非离子型和负离子型乳化剂的混合物及各种非离子型乳化剂混合物，研究了苯乙烯和乙酸乙烯酯的聚合．结果指出转化率、颗粒大小、乳液粘度这些性质在一个很窄的 HLB 范围内显示激烈的变化．一般说，苯乙烯在 HLB＝13 附近可得最好的结果，而乙酸乙烯酯最适宜的 HLB 约在 15—17 之间．

Van Paesschen[227] 曾对乳液聚合的背景作了很有用的评论．欲知更多，读者可参考 Flory[228]，Williams[229] 和 Billmeyer[230] 的书*．

乳状液的其他应用

除了前面所提到者之外，乳状液技术还有许多应用也同样值得注意．但是因其常常并不涉及新的原理，故为节省篇幅，叙述从

* 比上三书更完备的可能是 Bovey, Kolthoff, Medalia 和 Meehan 的«Emulsion Polymerization»,1955，近年来的结果可参考 van der Hoff 的总结(见 Shinoda 编的«Solvent Properties of Surfactant Solutions»第七章,1967)以及 Matsumoto 的评述(见 Lissant 编的«Emulsions and Emulsion Technology», 1974)。关于胶团对各种有机反应的催化作用可参考 Fendler 与 Fendler 的«Catalysis In Micellar and Macromolecular Systems»,1975——译者注。

简。关于有些项目，现时已有详细的讨论，在适当之处我们要将其指出以供参考。

§ 8.23. **皮革的处理**　皮革鞣了之后，常常加入脂或油以润滑纤维并改善皮革的性质，如柔软、伸长、弹性等等。这些油或脂可以直接应用。此种过程谓之填充(stuffing)。另一方式是先将油或脂制成乳状液然后使用。此种过程谓之上油(fat-liquoring)，此种乳状液谓之油液(fat liquor)。一种油液的典型配方[231]如下：

油　　液

成　　分	按重量的份数
石蜡油	60
磺化鳖鱼油	40
硼砂	2
水	160

制油液最常用的乳化剂是磺化鱼油。专利中还有用其他乳化剂的，如蛋黄、卵磷脂、磺化石油、脂肪醇硫酸酯、四铵盐等等。

在油液乳状液中，最重要的是颗粒分布，因为颗粒若是太粗，则油将沉积于皮面上，若是太细，则透入太深而使皮革太软。这些参数以及乳化剂浓度和性质的影响皆经过仔细研究。Clayton[232]及 McLaughlin 和 Theis[233] 皆详细讨论过较老的文献。

关于新的油液乳化剂，则有 Roux[234] 及 Smith[235] 的文章。Smith 声称，用正离子型及非离子型的混合乳化剂所制得的油液具有用皂和用磺化油制得的二种油液的优点。Poujade 和 Poujade[236]用斑土为油液的乳化剂，Kroch[237]则用活化的胶状氧化铝。

§ 8.24. **纺织工业**　在纺织工业中广泛使用乳状液以将各种油脂性的东西加入纤维，其特别重要的是润滑乳状液的使用。此种乳状液可以控制固体表面，如纺织机械中的金属部分，与纤维间的摩擦。这不但可以降低磨损，而且可以改善成品的性质。

此外，抗水剂与防静电剂(antistatic agent)也全是以乳状液的形式加到纤维上的。

Sisley[238] 和 Smith[239] 皆讨论过表面活性剂，包括乳化剂在纺织工业中之应用。前一文只限于非离子型的活性剂。

Becher[240] 曾讨论过乳状液理论及其在纺织工业中的应用。

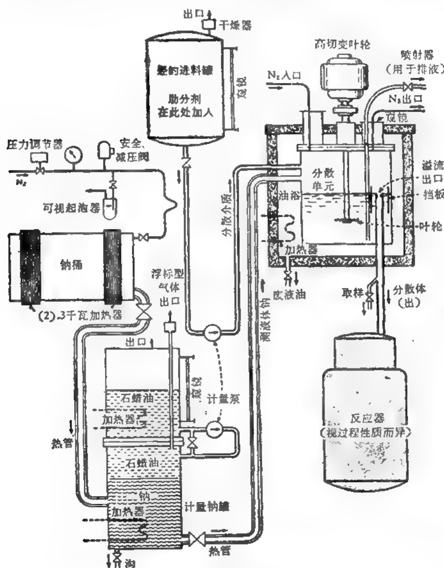


图 8-3 近代连续生产钠分散体的流程示意图

Spell 和 Schwarz[241] 也曾对乳状液在纺织工业中的应用作了深入讨论。Moilliet[242] 的书中曾对抗水乳状液的配方作了有价值的讨论，这本书中还有许多关于将理论表面化学应用于纺织工业领域中的很有价值的材料。

在纺织工业中另一个与乳状液有关的项目是所谓之洗液(scouring liquors)的沉积。但是因其是破乳问题，故将在下章中叙述之(§9.8)。

§ 8.25. 金属分散体 使用金属钠时的不便之处是众所周知的。但是若以乳状液的形式使用之就可以避免大部分困难。在97.5°C 以上金属钠与液态烃类的混合物成二不混溶的液相，可以象普通油水一样将其乳化，而得到钠在油中的乳状液。冷之钠即凝成悬于油中的小圆球。

除了易于使用之外，大面积还可以增加钠的活性。Sittig[243] 的数据证明，在钠与辛醇的反应中，若是一整块钠，则在 15 分钟内发生 25% 的反应；若将同重量的钠分散成直径为 5 微米的小球，则在 2 分钟之内反应即 100% 地完全了。

虽然现时有几种方法可以制备此种乳状液，但一般人皆喜用机械搅拌(包括胶体磨)[244]。图 8-3 是新发展的一种连续方法。

在一系列的专利中，Hansley[245] 及 Hansley 和 Hilts[246] 用碱金属皂、活性碳与碱金属皂的二元混合物为稳定剂。Hansley 和 Hilts 还讨论其他碱金属或其合金的乳状液。

§ 8.26. 乳状液作为运输介质 一种与以上并非全不相干的应用是运输碱金属以外的危险物。例如用其在水中的乳状液以将硝化甘油或其他液态炸药自产地运至仓库。例如在 Schmid-Meissner 过程和 Biazzi 过程中就是。Pennie[247] 曾在一系列文章中讨论过硝化甘油的乳状液。Bryce 和 Williams[248] 曾提出一种防止在运输途中爆炸的方法而得到专利。

Schutte[249] 发明了一种方法以用泵输送通常含有固体蜡的烃类，即将熔化的蜡变成在水中的乳状液。

§ 8.27. 钻探泥浆 钻石油井时大量使用泥浆。泥浆的主要

功用是将岩屑自井底运至井外，同时此浆对井壁的静压力可以防止石油或气进入井内。Larsen[250]曾很详细地讨论过此体系的胶体化学。为此目的有许多材料可用，包括油水乳状液。通常这是O/W型的，虽然相反的类型也有人用过。

在有关钻井乳状液的讨论中，Parkins[251]曾指出，此种流体中有三个组分：(a)乳化剂(皂，木质素磺酸盐，淀粉，CMC，固体粉末等)；(b)油(原油，气油，柴油)；(c)水基泥浆。制浆之法是将5—30%的油乳化于含乳化剂的泥浆中。Van Dyke[252]也讨论过此类浆的制备。Lummus[253]的专利中的泥浆则是W/O型的。

§ 8.28. 去污作用 虽然去污作用的详细机理现时仍不十分清楚，但将尘污中的脂肪部分乳化无疑是此过程的一个重要部分。Rosano和Weill[254]认为在洗涤剂的水溶液中，机械功即是乳化功。对于洗涤剂如何除去油膜的机理，Adam和Stevenson[255]曾作过评论。Wagg和Fairchild[256]曾自微观角度对各种织物纤维的去污作用作了研究。

近来Reumuth[257]将去污作用当作毛细现象和表面张力的作用来处理。Calvo[258]曾广泛评论了表面活性和去污的关系，Scott[259]曾研究了去油污的机理。关于去污过程的全貌应参考Niven[260]的著作*。

* 关于去污作用的近代发展可参考Cutler和Davis编的«Detergency: Theory and Test Methods»,1972；以及Schwartz的文章(见Matijević编的«Surface and Colloid Science» vol.5,1972)——译者注。

参考文献

1. Leslie, R., *Mfg. Chemist* **18**, 494 (1947).
2. Rothman, S., "Physiology and Biochemistry of the Skin," pp. 46–49, Chicago, University of Chicago Press, 1954.
3. Hollenberg, I. R., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **1**, 368 (1949).
4. Harry, R. G., "Cosmetics: Their Principles and Practices," p. 118, New York, Chemical Publishing Co., 1956.
5. Harry, R. G., *op. cit.*, pp. 117–118.
6. Pickthall, J., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **6**, 4 (1955).
7. De Navarre, M. G., "Chemistry and Manufacture of Cosmetics," 1st ed., pp. 65–69, New York, D. van Nostrand Co., 1941; cf. also *Schimmel Briefs* **230** (May, 1954).
8. Salisbury, R., Leuallen, E. E., Chavkin, L. T., *J. Am. Pharm. Assoc.* **43**, 117 (1954).
9. Mullins, J. D. and Becker, C. H., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **44**, 110 (1956).
10. Pickthall, J. in de Navarre, M. G., "The Chemistry and Manufacture of Cosmetics," 2nd ed., **1**, pp. 122–134, Princeton, N. J., D. van Nostrand Co., Inc. 1962.
11. Glyco Products Co., "Cosmetic and Drug Manual."
12. Harry, R. G., *Mfg. Chemist* **10**, 366 (1939), *ibid.* **11**, 13 (1940).
13. Martin, B. K., *Mfg. Chemist* **25**, 242 (1954).
14. Münzel, K. and Amman, R., *Pharm. Acta Helv.* **30**, 1, 49 (1955); *ibid.* **31**, 140 (1956).
15. Coran, A. and Huyck, C. L., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **7**, 20 (1956).
16. Barker, D. V., deKay, H. G., and Christian, J. E., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **45**, 527 (1956).
17. Wood, J. A. and Rising, L. W., *J. Am. Pharm. Assoc.* **42**, 481 (1952).
18. Halpern, A. and Hartwell, L. M., *Am. J. Pharm.* **120**, 386 (1948).
19. Pickthall, J., in de Navarre, M. G., "The Chemistry and Manufacture of Cosmetics," 2nd ed., **1**, pp. 122–134, Princeton, N. J., D. van Nostrand Co., Inc., 1962.
20. Spittle, R. Y. and Hartman, C. W., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **49**, 325 (1960).
21. Frederick, K. J., *J. Pharm. Sci.* **50**, 531 (1961).
22. Carter, P., *Am. Perfumer* **76**, No. 12, 27 (1961).
23. De Navarre, M. G., *op. cit.* (both eds.), *passim*.
24. Harry, R. G., *op. cit.*, *passim*.
25. Sagarin, E. (ed.), "Cosmetics, Science and Technology," *passim*, N. Y., Interscience Publishers, Inc., 1957.
26. Lewinson, A., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **19**, 1036 (1946).
27. Pickthall, J., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **22**, 1338 (1949); *J. Soc. Cosmetic Chemists* **2**, 141 (1951).
28. Hollenberg, I. R., *Drug Cosmetic Ind.* **59**, 334, 422, 644, 722 (1946); *ibid.* **60**, 50, 128, (1947).
29. Hollenberg, I. R., *Soap Perfumery, Cosmetics* **21**, 474 (1948).
30. Davies, J. T., *Perfumery Essent. Oil Record* **43**, 338, 365 (1952).

31. Rothemann, K., *Seifen-Ole-Fette-Wachse* **76**, 119 (1950).
32. Becher, P., *Am. Perfumer* **77**, No. 4, 21 (1962).
19. Rhyne, J. W., Payne, W. J., and Hartman, C. W., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **49**, 234 (1960).
33. Carter, P., *Am. Perfumer* **77**, No. 4, 26 (1962).
34. Treon, J. F., *Am. Perfumer* **77**, No. 4, 35 (1962).
35. Howard, G. M., *Research* **14**, 409 (1961).
36. King, G. J., *Am. Perfumer* **63**, 349 (1954).
37. Hollenberg, I. R., *Am. Perfumer* **59**, 29 (1952).
38. Ruemele, T., *Perfumery Essent. Oil Record* **45**, 198 (1954).
39. Schweisheimer, W., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **80**, 707 (1954).
40. Wells, F. V., *Am. Perfumer* **59**, 19, 107 (1952).
41. Hilfer, H., *Drug & Cosmetic Ind.* **68**, 322, 393 (1951).
42. Currie, C. C. and Francisco, D. M., *Am. Perfumer* **64**, 421 (1954).
43. Macias-Sarria, J., *Am. Perfumer* **48**, 63 (1946).

44. Federici, N. J., *Soap, Sanit. Chemicals*, **23**, No. 5, 35, 90 (1947).
45. Ruemele, T., *Perfumery Essent. Oil Record* **44**, 214 (1953).
46. Collier, S. L., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **27**, 388 (1954).
47. *Schimmel Briefs* **266** (May, 1957).
48. Colbert, I., *Am. Perfumer* **70**, No. 1, 41 (1957).
49. Lauffer, P. G. I., *Am. Perfumer* **71**, No. 6, 55 (1958).
50. Failla, R. G., *Am. Perfumer* **77**, No. 10 (Sect. 2), 95 (1962).
51. Wood, A. G., *Am. Perfumer* **77**, No. 10 (Sec. 2), 117 (1962).
52. Winter, F. S., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **21**, 42 (1948).
53. Janowitz, H. C., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **80**, 619 (1954).
54. Janowitz, H. C., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **80**, 647, 673 (1954).
55. Janowitz, H. C., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **80**, 703 (1954).
56. Peel, N. S., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **25**, 503 (1952).
57. Peel, N. S., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **25**, 615, 729 (1952).
58. Hilfer, H., *Drug Cosmetic Ind.* **74**, 498, 596 (1954).
59. Keithler, W. R., *Drug Cosmetic Ind.* **75**, 767, 860 (1954).
60. Peel, N. S., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **26**, 275 (1953).
61. *Schimmel Briefs* **199** (Oct., 1951).
62. Sollazzo, G., *Boll. chim. farm.* **91**, 323 (1952).
63. Avis, K. E., *Am. J. Pharm.* **119**, 271 (1947).
64. Swallow, W., *Pharm. J.* **147**, 226 (1941).
65. Vasic, V., *Perfumery Essent. Oil Record* **47**, 209 (1956).
66. *Schimmel Briefs* **251** (Feb. 1956).
67. Ruemele, T., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **83**, 131 (1957).
68. Kunzmann, T., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **84**, 542 (1958).
69. Mannheim, P., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **35**, 898, 1002, 1102 (1962).
70. Wood, J. H. and Catacolas, G., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **14**, 147 (1963).
71. Anon., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **82**, 188 (1956).
72. Rose, F., *Drug Cosmetic Ind.* **80**, 456 (1957).
73. Cessna, O. C., Ohlmann, E. O., and Roehm, L. S., *Am. Perfumer* **49**, 369 (1947).
74. Griffin, W. C., Behrens, R. W., and Cross, S. T., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **3**, 5 (1952).
75. Vasic, V., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **28**, 1131 (1955).
76. Wynne, W., *Am. Perfumer* **54**, 381 (1949).
77. Pickthall, J., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **28**, 69 (1955).
78. Hilfer, H., *Drug Cosmetic Ind.* **72**, 464, 554 (1953).
79. Bruening, C. F., *J. Assoc. Official Agr. Chem.* **24**, 889 (1941); *ibid.* **25**, 903 (1942).
80. De Navarre, M. G. and Bailey, H. E., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **7**, 427 (1956); de Navarre, M. G., *ibid.* **8**, 68 (1957); Poprzan, J. and de Navarre, M. G., *ibid.* **10**, 81 (1959); de Navarre, M. G., *Am. Perfumer* **78**, No. 1, 31 (1959).
81. Evans, W. P., *Groupe recherches prod. superficielliment actif. Colloq., 5e*, Paris, **1959**, 117.
82. Blaug, S. M. and Ahsan, S. S., *J. Pharm. Sci.* **50**, 138 (1961); *ibid.*, 441 (1961).
83. Charles, R. D. and Carter, P. J., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **10**, 383 (1959).
84. Nowak, G. A., *Soap, Perfumery, Cosmetics* **36**, 914 (1963).
85. Armour & Co., Chemical Div., "Armour Etho-chemicals," *Ethofat 60/15* and *Ethofat 60/20* are trade-marked products of Armour & Co.
86. Armour & Co., Chemical Div., *op. cit. Ethomeen S/12* and *Arquad 2C* are trade-marked products of Armour & Co.; *Silicone DC-200* and *Silicone 300-500 cps* are trade-marked products of the Dow-Corning Co.; *Silicone SF-96* of the General Electric Co.
87. Kroner, A., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **80**, 115, 139 (1954).
88. Frump, J. A., *Soap Chem. Specialties* **31**, No. 2, 153 (1955).
89. Atlas Chemical Industries, Inc., "A Guide to Formulation of Industrial Emulsions," *Tween 80* is a trade-marked product of Atlas Chemical Industries, Inc.
90. Brunson, M. O. and Queen, L. D., *Soap Chemical Specialties* **36**, No. 11, 82 (1960).
91. Eaton, J. L. and Hughes, F. A., *Proc. Chem. Specialties Mfrs. Assoc.*, Dec. **1950**, 197.
92. Trusler, R. B., *Proc. Chem. Specialties Mfrs. Assoc.*, Dec. **1951**, 127.
93. Behrens, R. W. and Griffin, W. C., *Soap Sanit. Chemicals* **27**, No. 11, 128 (1951).
94. Schoenholz, D. and Kimball, E. S., *Soap Sanit. Chemicals* **23**, No. 8, 131 (1947).
95. Welch, H., *Soap Sanit. Chemicals* **28**, No. 1, 117 (1952).
96. Kselik, G., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **82**, 525 (1956).
97. Clark, R. E., *Soap Chem. Specialties* **32**, 141 (1956).

98. Treffler, A., *Soap Sanit. Chemicals* **28**, No. 4, 147 (1952).
99. Figliolino, A., *Paint & Varnish Production* **31**, No. 1, 14 (1951).
100. Lesser, M. A., *Soap Sanit. Chemicals* **28**, No. 5, 107 (1952).
101. Wasserman, K. J., *Paint & Varnish Production* **46**, No. 8, 36 (1956).
102. Camperio, G., *Ind. vernice (Milan)* **5**, 38, 55 (1951).
103. Straus, I. Y., *Soap Chem. Specialties* **35**, No. 1, 145 (1959).
104. Prince, L. M., *Soap Chem. Specialties* **36**, No. 9, 103 (1960); *ibid.*, No. 10, 99.
105. Murphy, J. E. and Schwemer, W. C., *Anal. Chem.* **30**, 116 (1958).
106. Werthan, S., in "Emulsion Technology," pp. 214–229, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1946.
107. Allen, A. O., in Bennett, H. (ed.), "Practical Emulsions," pp. 229–236, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1947.
108. Levesque, C. L., in von Fischer, W. (ed.), "Paint and Varnish Technology," pp. 127–144, New York, Reinhold Publishing Corp., 1948.
109. Ferguson, C. S. and Sellers, J. E., in Mattiello, J. J., (ed.), "Protective and Decorative Coatings," 1, pp. 338–359, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1941.
110. Cheetham, H. C. and Pearce, W. T., in Mattiello, J. J. (ed.), "Protective and Decorative Coatings," 3, pp. 488–496, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1943.
111. Elm, A. C. and Werthan, S., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs*, No. 223, 35 (1943).
112. Iddings, C., "Symposium on Paint," p. 13, Philadelphia, American Society for Testing Materials, 1943.
113. Payne, H. F., *Paint, Oil & Chem. Rev.* **112**, No. 25, 12 (1949).
114. Musgrave, J., *Paint Manuf.* **17**, 121 (1947).
115. Paxon, L. A., *Paint Manuf.* **16**, 368 (1946).
116. Burr, W. W. and Matvey, P. R., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs*, No. 304, 347 (1950).
117. Steig, F. B., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs*, No. 301, 94 (1950).
118. Chatfield, H. W., *Paint, Oil & Colour J.* **122**, 1279 (1952).
119. McLean, A., *Paint Manuf.* **23**, 252 (1953).
120. Davis, J. P., *Paint, Oil & Chem. Rev.* **117**, No. 1, 22 (1954).
121. Cogan, H. D. and Clarke, D. F., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs* **28**, 764 (1956).
122. Palmer, J. F., Jr. and Cass, R. A., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs* **28**, 869 (1956).
123. Agabeg, R. C., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs* **28**, 890 (1956).
124. Hand, J., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs* **28**, 896 (1956).
125. Hurd, R., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs* **28**, 883 (1956).
126. Allyn, G., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs* **33**, 1615 (1961).
127. Fikenscher, J. H., *Offic. Dig. Federation Paint & Production Clubs* **33**, 1630 (1961).
128. Kubie, W. L., O'Donnell, J. L., Teeter, H. M., and Cowan, J. C., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **40**, 105 (1963).
129. Cowan, J. C. and Gast, L. E., *Am. Paint J.* **47**, 85 (1963).
130. Brown, G. L., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs* **28**, 456 (1956).
131. Bass, D., *Paint Manuf.* **27**, 5 (1957).
132. Becher, P., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs* **34**, 488 (1962).
133. Ford, D. S., *Paint Manuf.* **24**, 186 (1954).
134. Simpson, G. K., *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.* **32**, 60 (1949).

135. Campbell, B., *Paint Manuf.* **18**, 356 (1948).
136. Armour & Co., Chemical Div., *op. cit. Ethofat 142/15* is a trade-marked product of Armour & Co.
137. Armour & Co., Chemical Div., *op. cit. Ethofat 142/20* and *Arquad 2C* are trade-marked products of Armour & Co.
138. Atlas Chemical Industries, Inc., "Atlox Agricultural Bulletin." *Atlox 3404* and *Atlox 3403* are trade-marked products of Atlas Chemical Industries, Inc.
139. Smith, C. M. and Goodhue, L. D., *Ind. Eng. Chem.* **34**, 490 (1942).
140. Furmidge, C. G. L., *Chem. Ind.* **19**, 1917 (1962); *J. Colloid Sci.* **17**, 309 (1962).
141. Haydon, D. A., *Chem. Ind.* **19**, 1922 (1962).
142. Eaton, J. K., *Chem. Ind.* **19**, 1914 (1962).
143. Woodman, R. M., in "Emulsion Technology," pp. 127–175, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1942.
144. Felber, I. M., *Agr. Research* **71**, 231 (1945).

145. Jones, H. A. and Fluno, H. J., *J. Econ. Entomol.* **39**, 735 (1946).
146. Plante, E. C., *Australian J. Sci.* **8**, 111 (1946).
147. Hackman, R. H., *J. Council Sci. Ind. Research* **19**, 77 (1946).
148. Sparr, B. I. and Bowen, C. V., *U.S. Dept. Agr., Bur. Entomol. Plant Quarantine* **E866** (1953).
149. Brown, G. L. and Riley, G. C., *Agr. Chemicals* **10**, No. 8, 34 (1955).
150. Gladstone, A. M., *Agr. Chemicals* **12**, No. 12, 38 (1957); *ibid.* **13**, No. 1, 46 (1958).
151. Fischer, E., *Farm Chemicals* **126**, No. 3, 18 (1963).
152. Behrens, R. W., *J. Agr. Food Chem.* **6**, 20 (1958).
153. Corran, J. W., in "Emulsion Technology," pp. 176–192, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1946.
154. Smith, F. H. and Rees, L. H., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **36**, 217 (1959).
155. Jooste, M. E. and Mackey, A. E., *Food Research* **17**, 185 (1952).
156. Skovholt, O. and Dowdle, R. L., *Cereal Chem.* **27**, 26 (1950).
157. Truax, H. M. and MacDonald, I. A., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **37**, 651 (1960).
158. Handleman, A. R., Conn, J. F., and Lyons, J. W., *Cereal Chem.* **38**, 294 (1961).
159. Pyler, E. J., "Baking Science and Technology," 1, pp. 301–308, Chicago, Siebel Publishing Co., 1952.
160. Brokaw, G. Y., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **37**, 523 (1960).
161. Meyer, L. H., "Food Chemistry," pp. 357–364, New York, Reinhold Publishing Co., 1960.
162. Clayton, W., *op. cit.*, pp. 313–314.
163. Bailey, A. E., "Industrial Oil and Fat Products," 2nd ed., pp. 272–291, New York, Interscience Publishers, Inc., 1951.
164. Meyer, L. H., *op. cit.*, pp. 57–60.
165. *J. Am. Med. Assoc.* **152**, 1468 (1953).
166. Geyer, R. P., Olsen, F. R., Andrus, S. B., Waddell, W. R., and Stare, F. J., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **32**, 365 (1955).
167. Lambert, G. F., Miller, J. P., and Frost, D. V., *J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.)* **45**, 685 (1956).
168. Benerito, R. R. and Singleton, W. S., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **33**, 364 (1956).
169. Singleton, W. S., Benerito, R. R., and White, J. L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **37**, 88 (1960).
170. Singleton, W. S., White, J. L., DiTrapani, L. L., and Brown, M. L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **39**, 260 (1962).
171. Freund, J., Thomson, J. J., Hough, H. B., Sommer, H. E., and Pisani, T. M., *J. Immunol.* **60**, 383 (1948).
172. Brown, E. A., *Ann. Allergy* **17**, 34 (1959).
173. Salk, J. E., Contakos, M., Laurent, A. M., Sorensen, M., Rapalski, A. J., Simmons, I. H., and Sandberg, H., *J. Am. Med. Assoc.* **151**, 1169 (1953).
174. Loveless, M. H., *Am. J. Med. Sci.* **214**, 559 (1947).
175. Brown, E. A., *Ann. Allergy* **19**, 637 (1961); *Geriatrics* **18**, 27 (1963).
176. Berlin, B. S., *Ann. Allergy* **20**, 472 (1962).
177. Davenport, F. M., *J. Allergy* **32**, 177 (1961).
178. Berkman, S. and Egloff, G., "Emulsions and Foams," pp. 396–444, New York, Reinhold Publishing Corp., 1941.
179. Clayton, W., *op. cit.*, pp. 281–301.
180. Armour Industrial Chemical Co., "Redicote Emulsifiers for Cationic Asphalt Emulsions." *Redicote E-9* is a trade-marked product of Armour Industrial Chemical Co.
181. Nellensteyn, F. J., *Chem. Weekblad* **24**, 54 (1927); *ibid.* 35, 283 (1938); in Alexander, J. (ed.), "Colloid Chemistry," **III**, pp. 535–546, New York, Reinhold Publishing Corp., 1931.
182. Keppler, G., Blankenstein, P., and Borchers, K., *Angew. Chem.* **47**, 223 (1934).
183. Lyttleton, D. V. and Traxler, R. N., *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2115 (1948).
184. Traxler, R. N., in Alexander, J. (ed.), "Colloid Chemistry," **VII**, pp. 507–510, New York, Reinhold Publishing Corp., 1950.
185. Nüssel, H., *Bitumen* **11**, 45 (1941).
186. Becker, W., *Bitumen* **11**, 37 (1941).
187. Rick, A. W., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **75**, 273, 293 (1949).
188. Avetikyan, S. M. and Gol'dberg, D. O., *Kolloidn. Zhur.* **13**, 159 (1951); *C.A.* **46**, 8753*a*.
189. Avetikyan, S. M. and Gol'dberg, D. O., *Kolloidn. Zhur.* **12**, 401 (1950).
190. Arriano, R., *Riv. ing.* **3**, 115, 280 (1953).
191. Klinkman, G. H., *Asphalt u. Teer Strassenbautech* **40**, 85, 95, 105, 125 (1940).

192. Gabriel, L. G. and Peard, W. J., *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **60**, 78 (1941); Gabriel, L. G., in "Emulsion Technology," pp. 253–282, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1946.
193. Harsch, R. and Spotswood, E. H., *Proc. Assoc. Asphalt Paving Tech.* **12**, 184 (1940).
194. Evans, A. and Keiller, C. Q., *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **69**, Suppl. No. 1, S1 (1950).
195. Blakely, L. E., *J. Am. Water Works Assoc.* **40**, 873 (1948).
196. Raudenbusch, H., *Bitumen, Teere, Asphalte, Peche* **9**, 181 (1958).
197. Bradshaw, L. C., *Paint Technol.* **24**, No. 274, 19 (1960).
198. Letters, K., *Kolloid-Z.* **182**, 147 (1962).
199. Grader, R. (to Ebano Asphalt-Werke A.-G.), Ger. Pat. 703,599, Feb. 6, 1941; Ger. Pat. 706,355, April 17, 1941.
200. Seidenbusch, M. and Grader, R. (to Ebano Asphalt-Werke A.-G.), Ger. Pat. 722,650, June 4, 1942.
201. Buckley, W. D. (to American Bitumuls Co.), U. S. Pat. 2,256,886, Sept. 23, 1941.
202. Chadder, W. J., Spiers, H. M., and Arnold, E. (to Thermal Industrial and Chemical Research Co., Ltd.), U. S. Pat. 2,247,722, July 1, 1941.
203. Barth, E. J. (to Sinclair Refining Co.), U. S. Pat. 2,243,519, May 27, 1941.
204. Carr, D. E. (to Union Oil Co. of California), U. S. Pat. 2,298,612, Oct. 13, 1942.
205. Johnson, J. M. and Brown, E. C. (to Nostrip, Inc.), U. S. Pat. 2,317,959, April 27, 1943.
206. Mayfield, E. E. (to Hercules Powder Co.), U. S. Pat. 2,328,481, Aug. 31, 1943.
207. Gabriel, L. G. and Rawlinson, J. A., U. S. Pat. 2,327,882, Aug. 24, 1943.
208. Borglin, J. N. (to Hercules Powder Co.), U. S. Pat. 2,326,610, Aug. 10, 1943.
209. Mayfield, E. E. (to Hercules Powder Co.), U. S. Pat. 2,370,911, Mar. 6, 1945; U. S. Pat. 2,374,776, May 1, 1945.
210. Arnold, E. (to Woodall-Duckham (1920) Ltd.), U. S. Pat. 2,372,924, Apr. 3, 1945.
211. Fratis, J. E. and Oakley, E. H. (to American Bitumuls Co.), U. S. Pat. 2,406,823, Sept. 3, 1946.
212. Allen, W. W. (to West Bank Oil Terminal, Inc.), U. S. Pat. 2, 416, 134, Feb. 18, 1947.
213. Johnson, J. M. (to Nostrip, Inc.), U. S. Pat. 2,419,404, April 22, 1947.
214. Worson, L. (to The Patent and Licensing Corp.), U. S. Pat. 2,468,533, April 26, 1949.
215. Manzer, D. N. (to Stancal Asphalt & Bitumuls Co.), U. S. Pat. 2,483,835, Oct. 4, 1949.
216. McCoy, P. E. (to Stancal Asphalt & Bitumuls Co.), U. S. Pat. 2,509,574, May 3, 1950.
217. Azienda Nazionale Idrogenazione Combustibili (A. N. I. C.), Ital. Pat. 420,771, May 6, 1947.
218. McCoy, P. E. (to American Bitumuls Co.), U. S. Pat. 2,585,336, Feb. 12, 1952.
219. Craig, W. G. (to Lubrizol Corp.), U. S. Pat. 2,652,341, Sept. 15, 1953.
220. Cross, S. T. (to Atlas Powder Co.), U. S. Pat. 2,690,978, Oct. 5, 1954.
221. ASTM Standards, Part 3, *passim*, Philadelphia, American Society for Testing Materials.
222. Harkins, W. D., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1428 (1947); "Physical Chemistry of Surface Films," Ch. 5, New York, Reinhold Publishing Corp., 1952.
223. Smith, W. V. and Ewart, R. H., *J. Chem. Phys.* **16**, 592 (1948).
224. Smith, W. V., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3695 (1948).
225. McCoy, C. E., *Offic. Dig. Federation Paint & Varnish Production Clubs* **35**, 327 (1963).
226. Greth, G. G. and Wilson, J. K., *J. Appl. Polymer Sci.* **5**, 135 (1961).
227. Van Paesschen, *Ind. Chem. Belge* **28**, 9 (1963).
228. Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry," pp. 203–217, Ithaca, Cornell University Press, 1953.
229. Williams, H. L., in Schildknecht, C. E. (ed.), "Polymer Processes," pp. 111–174, New York, Interscience Publishers, Inc., 1956.
230. Billmeyer, F. W., Jr., "Textbook of Polymer Science," pp. 343–347, New York, Interscience Publishers, Inc., 1962.
231. Bennett, H., "Practical Emulsions," 2nd ed., p. 396, Brooklyn, Chemical Publishing Co., 1947.
232. Clayton, W., *op. cit.*, pp. 301–311.
233. McLaughlin, G. D. and Theis, E. R., "Chemistry of Leather Manufacture," Ch. 24, New York, Reinhold Publishing Corp., 1945.
234. Roux, M., *Assoc. franc. chim. inds. cuir*, Conf. No. 7, 16 pp. (1949).
235. Smith, P. I., *Leather and Shoes* **119**, No. 3, 18 (1950).
236. Poujade, A. and Poujade, L., Fr Pat. 865,127, May 14, 1941.
237. Kroch, F. H., Lankro Chemicals, Ltd., and Universal Emulsifiers, Ltd., Brit. Pat. 564,316, Sept. 22, 1944.

238. Sisley, J. P., *Am. Dyestuff Reporter* **38**, 513 (1949).
239. Smith, P. I., *Soap Sanit. Chemicals* **23**, No. 9, 40 (1947).
240. Becher, P., *Am. Dyestuff Reporter* **47**, P548 (1958).
241. Speel, H. C. and Schwarz, E. W. K. "Textile Chemicals and Auxiliaries," *passim*, New York, Reinhold Publishing Corp., 1957.
242. Moilliet, J. L., "Waterproofing and Water-repellency," pp. 52–62, New York, Elsevier Publishing Co., 1963.
243. Sittig, M., "Sodium," p. 133, New York, Reinhold Publishing Corp., 1956.
244. Sittig, M., *op. cit.*, pp. 133–142.
245. Hansley, V. L. (to E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.), U. S. Pat. 2,393,608, Feb. 12, 1946; U. S. Pat. 2,487,334, Nov. 8, 1949.
246. Hansley, V. L. and Hilts, W. J. P. (to E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.), U. S. Pat. 2,578,257, Dec. 18, 1951.
247. Pennie, A. M., *Explosivstoffe* **10**, 213, 242, 261 (1962); *ibid.* **11**, 21 (1963).
248. Bryce, G. and Williams, V. H., and Imperial Chemical Industries, Ltd., Brit. Pat. 543,593, March 4, 1942; U. S. Pat. 2,368,638, Feb. 6, 1945.
249. Schutte, A. H. (to The Lummus Co.), U. S. Pat. 2,421,968, June 10, 1947.
250. Larsen, D. H., in Alexander, J. (ed.), "Colloid Chemistry," VI, pp. 509–530, New York, Reinhold Publishing Corp., 1946
251. Parkins, H. W., *Petroleum Engr.* **23B**, No. 4, 60 (1951).
252. Van Dyke, O. W., *World Oil* **131**, No. 6, 101 (1950).
253. Lummus, J. L. (to Stanolind Oil & Gas Co.), U. S. Pat. 2,661,334, Dec. 1, 1953.
254. Rosano, H. L. and Weill, M., *Mém. services chim état (Paris)* **37**, No. 3, 219 (1952).
255. Adam, N. K. and Stevenson, D. G., *Endeavour* **12**, 25 (1953)
256. Wagg, R. E. and Fairchild, G. D., *J. Textile Inst.* **49**, T455 (1958)
257. Reumuth, H., *Seifen-Öle-Fette-Wachse* **84**, 811 (1958); *ibid.* **85**, 5 (1959).
258. Calvo, M. J., *Rev. cienc. appl.* **10**, 210 (1956).
259. Scott, B. A., *J. Appl. Chem.* **13**, 133 (1963).
260. Niven, W. W., Jr., "Fundamentals of Detergency," Ch. 11, New York, Reinhold Publishing Corp., 1950.

第九章　破　　乳

前面，特别是在第八章中，我们讨论的主题是如何生产稳定的乳状液．在此章中，我们要讨论相反的过程，即乳状液的破坏．在许多实验室及工业过程中常会产生我们所不愿要的乳状液，而且常常是非常稳定的乳状液．如何将其破坏就成了一个很重要而复杂的问题．

我们将破乳的讨论分为三部分．首先讨论黄油之制备．这个过程其实就是变型和破坏两个过程之联合．此后将讨论破坏W/O和O/W 乳状液的一般方法．

黄　　油(Butter)

在叙述化妆品的乳状液时曾指出，此种技术起源于古代．在此处可将黄油的生产当作最早的一个实用破乳过程之例子，即奶的破乳．

§ 9.1．黄油的生产　奶是相当稀的天然 O/W 乳状液，其油相是所谓之乳脂(butter fats)．此外还有少量的蛋白质、糖及一些无机盐．此种乳状液之所以稳定是因为在油-水界面有磷脂和蛋白质所成的化合物或混合物为稳定剂．牛奶的平均脂肪含量稍少于 4%．

奶并不是非常稳定的乳状液．前已指出，分层现象之发生就是因为奶有分为多油与多水两部分之倾向（如所周知，奶可通过均化而稳定，见 § 7.15 ）．

但是我们可以利用分层现象以制备浓的乳状液．静置或借助于离心力可将乳油(cream)与奶分开，以得到一种含乳脂约 36% 的乳状液．在温和的搅拌下，特别是在相当低的温度(13—18℃)，

这个浓乳状液不但不变成更稳定的体系，反而因有变型及破坏的联合过程发生而形成黄油. 此是 W/O 乳状液，其中约含 85% 的乳脂.

在实际过程中，乳油的粘度越来越大，因为脂肪的质点聚结在一起. 搅拌时自然有空气进入，因此形成了很多泡沫. 这些泡沫破灭之时，黄油就"来了"，这就是说，用肉眼就可以看见黄油的小颗粒. 这些小块经过继续处理就是商品的黄油.

§ 9.2. 黄油形成的理论 这方面有两个主要理论，即相变型理论和泡沫理论. 前者主要是 Palmer 和 Wiese[1] 的贡献，此理论将黄油形成过程看作是简单的相变型. 另一方面，Rahn[2] 的泡沫理论则假设：在搅乳时泡沫的形成，使小粒脂肪上自然存在的乳化剂解吸而跑到泡沫上去，结果导致脂肪粒子聚集成堆.

根据这种观点，黄油"来"的时候并不是已经变了型的乳状液，而是小粒脂肪的粗悬浮体. 只有在继续处理的过程中，水才被挤入油内而形成 W/O 型乳状液.

在另一方面，Clayton 认为泡沫的发生使乳化剂自油-水界面解吸，结果使原来的 O/W 乳状液遭到破坏. 在近来的一篇关于黄油形成的讨论中，Mohr[3] 也认为最后的乳状液是在结束过程中产生的，但原乳状液之所以破坏是因为低温使保护层中的乳化剂结晶，而此时脂肪仍有相当的流动性.

自 Sandelin[4] 的研究我们可以对于此过程的了解更进一步. 他将乳脂乳化于多种乳化剂的水溶液中，以研究此"合成黄油"之析出. 用分离器撇取各乳状液，然后将所得的乳油加以搅拌. 滴定的数据证明，脂肪颗粒自油酸钾(钠)、松香酸钠、阿拉伯胶及皂素等溶液中带入乳油的酸比碱多. 这件事实表明，在界面上负离子显著地被水解吸附. 若用酪朊酸钠或鸡蛋白的溶液，则得相反的效应. Sandelin 认为脂肪乳状液所以为搅动所破坏可能是因为被吸附的负离子为摩擦所生之电所中和. 和 Clayton 一样，他也指出发泡解吸可能是很重要的.

Petersen[5] 曾发表过一篇关于黄油形成理论的评论，文中有

一些有意思的显微照相.

Bailey[6] 曾较详细地讨论黄油的制造.

§ 9.3. 乳脂 对某些应用,最好将乳脂与乳油完全分开. 最简单的办法是对熔化的黄油加热直至其中之水完全被煮去,而余下清亮的奶油.

我们也可以不用这样厉害的方法. Patton[7] 曾检定过许多化学破乳剂. 在加热时能破坏乳油乳状液的各种有机物中,酸、醇、胺的效率最高,醛、酮、酯的最低. 在同类之中,破乳能力最强的化合物中之碳原子数在 4 左右. 根据这些事实,他配制了一种含丁胺及丁醇的混合水溶液. 此试剂能破坏多种牛奶制品的乳状液,如消毒牛奶、均化牛奶、轻及重乳油、冰激淋配料等等.

Stine 和 Patton[8] 还研究过表面活性物的影响. 他们试过 97 种商业产品,其中有 26 种是有用的. 将不同量的表面活性物加于乳油样品,在水浴上加热,然后用离心器分离之. 在离心处理之前,多数有用的活性剂皆呈现一层清亮的液体. 对于一种有效试剂(Tergitol 7)*,他们详细研究过一些条件,如试剂浓度,乳油中脂肪含量,热处理等等.

W/O 乳 状 液

破乳文献中最多的可能是关于 W/O 乳状液的. 这不是偶然的,因为在工业中占极重要地位的油田乳状液即属于此类. 破坏此种乳状液有重大的经济意义.

§ 9.4. 油田乳状液 原油自地下上来时要穿过窄隙,与水和气混合一起,又经泵的搅动,这全有利于 W/O 乳状液之形成. 有人估计过[9],在美国生产的原油至少有 25% 是以乳状液的形式得到的. 若不先将其中大部之水除去,此种油是不能加工的.

Morrell 和 Egloff[10] 曾举出 7 种自此种乳状液去水的基本方

---

* 是 3,9-二乙基-十三醇-6 硫酸钠的商品名称 ——译者注.

法：

1．沉降法；

2．在常压下加热或蒸馏；

3．在高压下加热或蒸馏；

4．电力去水；

5．化学处理；

6．离心法；

7．过滤。

这些方法，单独的或联合的皆得到广泛使用；这方面的文献也很多．被采用最多的可能是一个药学家 Barnickel[11] 所发展的化学分离法．同等重要的可能是 Cottrell[12] 所发展的电力法．

一般地说，化学方法的基础是加入一种药剂以消灭天然存在的乳化剂之稳定作用．Barnickel 的原来方法是用硫酸铁（Ⅱ），在后来的配方中用了许多其他无机盐；但是近代的技术却主要是用有机表面活性剂．这些东西的作用可自其对乳化剂的 HLB 之影响得到理解（§6.25—§6.30）．

Monson 和 Stenzel[13] 曾发表过一个化学破乳厂的示意图，今将其录于图 9-1．他们指出，一个实际的破乳厂不一定包括图中所有的单元，但可将其任意拼合．在此厂中，化学破乳剂在井口进入管道．将液体导入气体分离器以除去溶于原油中的气体，然后将其导入加热器．温度升高不但可使化学反应加速，还可以促进乳状液的破坏（有许多乳状液只须于加热后静置使之沉降，即可将油水分离）．加热后将液体导入沉淀罐，大部分的水即析出，然后导入“草塔（hay column，用干草或木屑填充之塔）”，即又有水析出．这可能是因为接触面积大．用泵将去过水的石油打入贮油罐等待炼制．如此处理后，原油乳状液的水量可少于 1%．

化学破乳法的一个新发展是所谓之“入井法（down the hole method）”，即将破乳剂用泵打入油井之内以防止乳状液之形成．关于此法 Cardwell[14] 有一个简明的介绍．

关于这些方法的较老文献，可参考 Berkman 和 Egloff[15]，

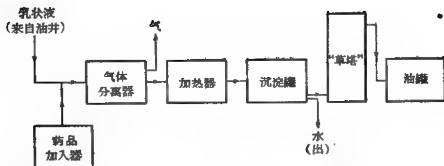


图 9-1 处理油田乳状液的化学破乳车间示意图
(并非图中所示的所有单元在实际的工厂中都有的)

Morrell 和 Egloff[16], Monson 和 Stenzel[17] 等人的评论. 近来, 在 Kalichevsky 和 Kobe[18], Gruse 和 Stevens[19] 的文章中也有简略的讨论.

§ 9.5. 关于油田乳状液的文献 除了上述的总结之外, Шашкин[20] 曾叙述某些苏联油田所用的技术. 在这些方法中使用磺化环烷酸(sulfnaphthenic acid),可将水量降至 0.5%. Асланова[21] 曾叙述在苏联使用过的其他方法.

Zwick[22] 叙述过破坏哥伦比亚原油乳状液的方法. 此法是加热,化学处理,然后通过"草塔". Passler[23] 讨论过电力脱水的技术,结论是: 为破坏 80—100 米^{3}含水量 40%的乳状液,24 小时操作所需的能量是 15—20 瓩小时. 原为 0.001 毫米的水珠在 4 分钟后即变成 0.01 毫米, 8 分钟后即长到 0.05 毫米.

Джуварли 和 Климова[24] 对各种管式电力脱水器的效率作过一个研究,而 Чмумин[25] 则测定了水和电解质对油田乳状液介电常数的影响,可作为测定破乳效率的分析方法.

近年来,电力破乳的理论背景是很受重视的研究项目,自这些研究得出的有意义的结果已在联系乳状液的聚结现象时讨论过(§ 5.19).

Левченко, Ермилов, Теплйх 和 Волобиев[26] 曾讨论用超声波破乳的问题.

Филатова, Никитина, Таубман 和 Ребиндер[27] 用界面膜

的力学性质处理了表面活性剂的破乳作用.另外,Blair[28]和Harvey[29]对石油体系中膜的性质也作过研究.

Fussteig[30]叙述过在3—4气压下加热的技术.

Blair[31]曾对各种破乳法加以详细的评价,认为化学处理法最经济.效率最高的办法是在近井口处加入药剂.

Monson[32]也从经济观点讨论过化学处理法.在另一篇论文中[33]他讨论了如何为特殊用途选择合适破乳剂的实验技术.Davis和Grippen[34]也讨论过这个问题,认为可自乳状液颜色的改变来估计破乳剂的效力.

除了这些常用者外,其他方法,如过滤、离心等等,也有时被采用.例如高速离心(17000—40000转/分)常能使此种乳状液破坏,并可将70—80%的水量降至0.5%.自细孔玻片或硅藻土滤饼过滤,有时可将油田乳状液中的水量降至0.2%.欲用此法分离油水,滤饼的材料必须为水所优先润湿.

Shinoda[35]引用数据说明应用离子交换树脂半透膜破乳的可能性.通过半透膜之后,体系中的离子型乳化剂即可除去.

§ 9.6. 破坏原油乳状液的专利文献 前已指出,破坏油田乳状液的专利文献甚多,在此处只提一些有意思的近代专利.

Campbell[36]建议用成分与水相相同之盐水与乳状液混合以促进水珠之聚结.

Ochler[37]讨论过多孔材料,如木屑,在分离油水过程中之应用.Kirkbride[38]建议在高温用玻璃纤维过滤,Adams, Barlow和Shapiro[39]则主张在一特别设备中使乳状液与碎玻璃接触.Barton[40]的专利是用玻璃绒为过滤介质.

Shiel[41]的方法是将乳状液热至60—140°C,在高压下过滤.

Hatfield[42]的专利是用碎炭末与炭块制成多孔破乳滤饼.在另一个专利中[43],他除了用上述过滤介质之外,同时还用高电压.

McDonald[44]请得了一个电力破乳的专利.此法适用于含水量少的乳状液.Perkins的方法是通电之前先用碱[45]或酸[46]处

理。

Small[47]描述过一个高频振动与放电并用的方法．在此法中所需的电压和电流与原油的比重有关系．

Deutsch[48]除了用交流电之外，每隔几秒钟就同时通直流电．在另一个专利中[49]，他用原油作电容器中的电介质，然后在高电压下充电和放电．

在 Eddy[50]的专利中，重力与电力合用．

Fujii[51]提议用波长能与分散介质共振的高频电流来帮助破乳，Grove[52]则采用频率为 1×10^7—3×10^7 周/秒之间的交流电．

在 Wintermute[53]的工作中，交流电和直流电合用．Waterman[54]将乳状液通过二圆筒之间的环形间隙，其中一筒是能转动的．二筒之间可施高电压．据说静电充电和适度湍流相结合是有效的．

Carswell 和 Carpenter[55]的专利描述了一种颇为特别的方法，乳状液用高压电晕放电处理．

关于设备的专利已经很多了，而关于破乳药品的专利则更多．这主要是因为油田乳状液的性质乃是多种多样的；对于某一油田乳状液十分有效的药品，对于另一个油田的乳状液可能就毫无用处．以下所述者只是对于破乳剂的多样性略示端倪而已．

De Mering[56]用过磺化矿物油，Wayne[57]用过各型的醇酸树脂，Blair[58]则用顺丁二烯酸酐的高分子量衍生物．

Bonnet[59]用亚硝基苯酚及亚硝基芳香羧酸．在另一专利中[60]他叙述过苦味酸及其他硝基化合物之使用．

Tranoski 和 Uhlmann[61]联合使用丙酮及磺化脂肪酸以破乳．为同样目的 Stagner[62]用硅酸钠及氢氧化钠的混合物，其中 Na_2O 与 SiO_2 的比例不低于 0.7．若水相中的 Ca^{2+} 相当多，Hanson[63]建议于电力脱水时加络合剂，如六偏磷酸钠或焦磷酸钠等等．

Goodloe 和 Berger[64]主张用溶于水但不溶于油的 mahogany 磺酸盐*，最好是钠盐．为使用α-乙烯基酸类或酸酐与不饱和的脂

* 石油磺酸盐的另称——译者注。

肪酸之缩合物与烷基醇胺所成之酯，Blair[65] 得到专利. Bond 和 Savoy[66] 用无机酸与一复杂的胺所成之皂以破乳，此胺是由甲醛，苯酚与一非芳香的仲胺化合而成的.

Savoy[67] 还推荐磺化单环及双环的萜，如蒎烯 (pinene) 及苧烯(limonene)等的碱金属盐.

De Groote 和 Keiser[68] 用多种溶于水但不溶于有机溶剂的高聚物为破乳剂.

许多专利中推荐含氮化合物. 例如 De Groote, Keiser 和 Blair[69]用羟基胺的衍生物，De Groote 和 Keiser[70]用二元胺的衍生物.

Clayton[71]建议用水溶石油磺酸与热聚合的碱性羟基胺所成之盐. 在另一专利中[72]，他用烷基萘磺酸的胺盐.

De Groote 和 Keiser[73]还建议用氮萘(quinoline)和吡啶的衍生物，Wayne[74]则主张用水溶石油磺酸的 N-烷基磺酰胺类的化合物.

Monson, Anderson 和 Jenkins[75]的专利用聚合的氨基醇. Monson[76]还用过取代咪唑(imidazole). Hughes[77] 则建议用吡咯啶(azolidine)衍生物.

许多专利中主张用烯基氧化物的缩合产物. 例如 Moeller[78] 的专利中就有多种此类化合物，包括蓖麻油与环氧乙烷的化合物；Boedeker[79]的专利用一种烷基酚的异构混合物的聚氧乙烯衍生物；De Groote 和 Keiser[80]的专利中也有许多聚氧乙烯的化合物. Salathiel[81]的专利讨论亚麻油与乙二醇加热所生的化合物之应用.

De Groote[82]的另一专利中用环氧丙烷与多元醇，特别是糖类的化合物.

有两个有意思的专利是关于使用在水中可膨胀的纤维化合物. 一个是使用淀粉的法国专利[83]，另一个是 Burnam[84] 用乙基纤维的专利.

§ 9.7. 其他 W/O 乳状液 有几种工业过程中会产生我们

所不愿意要的 W/O 乳状液．一个重要类型是所谓之煤气-焦油乳状液．制造照明煤气时，使油经过热砖，然后导入洗气器中洗之．在洗涤过程中能产生乳状液．除了给污水处理带来麻烦外，此乳状液中的焦油还有经济价值，因其是铺路的材料．

处理的技术和油田乳状液的相近．近来 Pearce[85]曾讨论电力法之应用．Batchelder[86]曾得到破坏此种乳状液的专利．此方法的特点是将在一般情况下是气体的烃(如 C_3H_8)液化，然后用之溶解至少一部分的油．关于此种乳状液的防止及分离之详细讨论，可参考 Linden 和 Parker[87]的专著．

在船中常会遇见类似的水在柴油中成乳状液的问题．显然，可用处理油田乳状液的方法来处理此种乳状液．有时人们将油装入油槽时即加入破乳剂以防止乳状液之形成，近来Lawrence[88]曾从理论考虑分离此种乳状液的问题．

O/W 乳 状 液

和前节所说的 W/O 乳状液同等重要的是许多工业过程中所产生的 O/W 乳状液，所不同者是需要处理的量远不如前型之多，处理的方法也不似前者那么多种多样．

§ 9.8. 洗羊毛的废液 在所不要的 O/W 型工业乳状液中最重要的可能是洗羊毛的废液．根据 Glayton[89]，此液中含乳化了的羊毛蜡、皂、自由脂肪酸、高级醇、尘土、微生物、蛋白质等等．一个典型的洗液中含 0.5—4.0%的羊毛蜡，0.1 至 0.4%皂，约 1%的尘土[90]．

根据 Truter[91]，自乳状液中分离油的主要方法有四种．属于化学方法的有：

1．酸处理法，此法又可分为(a)不用离子交换剂与(b)用离子交换剂法；

2．加酸以辅助钙盐沉淀法．

属于机械方法的有：

3．离心分离法；

4．泡沫浮选法．

在正常的酸处理法(a)中(这可能是最常用的方法)，先将液体过滤以除去粗的杂质，导入一个大槽，加入足够的硫酸以将 pH 自原来的 9—10.5 降至 4．静置数小时，油质即以淤渣 (sludge) 的形式析出，其中尚约含 90％的水。将渣打入一热贮存槽中，由此将其不断地送入压滤机。过滤后，将滤液导入一槽以待其完全分离．此法的流程见图 9-2．关于此法的详情及操作时的损失，可参考 Truter[91]．Truter[92]对于 Bradford* 酸处理法的描述也是极有参考价值的．

我们也可以使液体流过离子交换树脂床以得到酸化．过程是皂中之钠离子与树脂中之氢离子起交换作用．

有人建议过加入钙、镁等盐．虽然严格控制正离子的相对浓度应能使此法成功，但是在实际中这并不很容易办到．酸处理与

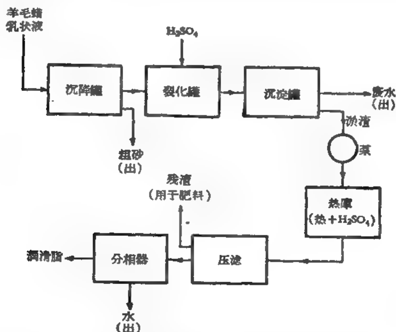


图 9-2 处理羊毛蜡乳状液之加酸裂化车间流程图[91]

* 美国地名，产原油——译者注。

化学处理合用曾产生过满意的结果.

我们可用离心技术分离羊毛洗液. 此法最好是在 70°C进 行, 因在此温度羊毛脂与水的密度相差最多. 为此用途现时有多种高速分离器[93].

另一种可用的机械技术是泡沫浮选法. 搅动时羊毛洗液能成极稳定的泡沫, 其中含脂甚富. 不断将泡沫撇去可得很满意的分离.

最初实行此法时只用手摇机激烈地搅拌液体, 嗣后出现了几种机械装置. 图 9-3 是一种简单的浮选单元.

近代对此法的改进是将空气或他种气体以一连串小气泡的形式喷入液体. 如此形成的泡沫能带上大量的脂, 因此分离效率很高[94].

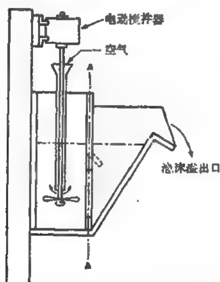


图 9-3 为破坏洗毛乳状液用之简单浮沫槽

§ 9.9. 其他 O/W 乳状液 和柴油槽中的 W/O 乳状液相反的是所谓之"舱底水乳状液". 顾名思义,这是船舱底压舱水箱中的 O/W 乳状液. 船停在港口时将此种污水放入海中常常是一个讨厌的问题. 有人建议过用与处理羊毛洗液相似的气泡法[95]. 通常要加一些表面活性剂来帮助分离[96].

蒸气机操作时也会产生这种讨厌的乳状液．在汽缸中凝结的水常常会和润滑油成很稳定的O/W乳状液．为避免汽锅管出毛病，必须将其中的油水分离．

为此目的，曾有人用铁电极电解此种液体．带电荷的油珠在电极上放电，电解时所成之铁离子可以促进放电．结果产生水化的氧化铁；此物与油一同沉淀，可以滤去．此种沉淀中铁化合物和油约各占一半，还有微量之水．加入高价正离子，如 Al^{+3}, Fe^{+3}, Ba^{+2} 等，或用 $CaCO_3$ 滤饼过滤，常可以使此种乳状液分离．油留于饼上，水则滤过．近来有一个专利[97]描述了利用氢氧化铁絮凝以分离矿物油在水中的乳状液．

此章所述只是一般的破乳方法．遇到特殊情况，从事此项工作者自会加以适当的修改．根据第四、五两章关于乳状液稳定性的讨论，我们对于久经使用的某些经验方法可以不很费事地得到合理的解释，有时还可以将其改善．

参考文献

1. Palmer, L. S. and Wiese, H. F., *J. Dairy Sci.* **16**, 41 (1933); Palmer, L. S. and Jenness, R., *ibid.* **28**, 611 (1945).
2. Rahn, O., *Forsch. Gebiet. Milchw. Moelkereiwes.* **1**, 309 (1921); *Kolloid-Z.* **30**, 341 (1922).
3. Mohr, W., *Fette u. Seifen* **57**, 925 (1955).
4. Sandelin, A. E., *Finska Kemistamfundets Medd.* **54**, 53 (1945).
5. Petersen, N., *Fette u. Seifen* **51**, 59 (1944).
6. Bailey, A. E., "Industrial Oil and Fat Products," 2nd ed., pp. 260–272, New York, Interscience Publishers, Inc., 1951.
7. Patton, S., *J. Dairy Sci.* **35**, 324 (1952).
8. Stine, C. M. and Patton, S., *J. Dairy Sci.* **35**, 665 (1952).
9. Berkman, S. and Egloff, G., "Emulsions and Foams," p. 219ff, New York, Reinhold Publishing Corp., 1941.
10. Morrell, J. C. and Egloff, G., in Alexander, J. (ed.), "Colloid Chemistry," III, p. 505, New York, Reinhold Publishing Corp., 1931.
11. Monson, L. T. and Stenzel, R. W., in Alexander, J. (ed.), "Colloid Chemistry," VI, p. 538, New York, Reinhold Publishing Corp., 1946.
12. Cottrell, F. G., U. S. Pat. 987,115, March 21, 1911.
13. Monson, L. T. and Stenzel, R. W., *loc. cit.*, pp. 538–542.
14. Cardwell, P. H., in Alexander, J. (ed.), "Colloid Chemistry," VII, pp. 455–475, New York, Reinhold Publishing Corp., 1950.
15. Berkman, S. and Egloff, G., *op. cit.*, pp. 219–395.
16. Morrell, J. C. and Egloff, G., *loc. cit.*, pp. 503–507.
17. Monson, L. T. and Stenzel, R. W., *loc. cit.*, pp. 535–552.
18. Kalichevsky, V. A. and Kobe, K. A., "Petroleum Refining with Chemicals," pp. 3–10, New York, Elsevier Publishing Co., 1956.
19. Gruse, W. A. and Stevens, D. R., "Chemical Technology of Petroleum," pp. 8–10, New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1960.
20. Shashkin, P. I., *Vostochnaya Neft* **1940**, No. 5–6, 55.
21. Aslanova, M. A., *Vostochnaya Neft* **1940**, No. 5–6, 59.
22. Zwick, B. F., *Oil Weekly* **101**, No. 10, 107 (1941).
23. Passler, W., *Oel u. Kohle* 37, 194 (1941).
24. Dzhuvarly, M. and Klimova, N. V., *Uchenye Zapiski Azerbaidzhan Gosudarst. Univ. im S. M. Kirova* **1957**, No. 2, 49.
25. Chmumin, S. F., *Kolloidn. Zhur* 21, 731 (1959); *Kolloid-Z.* **186**, 79 (1962).
26. Levchenko, D. N., Ermilov, A. S., Teplykh, G. A., and Volobuev, N. K., *Primenenie Ul'traakusti i Issled. Veschestva* **1961**, No. 14, 337; *C.A.* **57**, 1179c.
27. Filatova, M. A., Nikitina, S. A., Taubman, A. B., and Rebinder, P. A., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **140**, 874 (1961); *C. A.* **57**, 9977b.
28. Blair, C. M., *Chem. Ind.* **1960**, 538.
29. Harvey, R. R., *J. Petroleum Technol.*, Feb. **1960**, 87.
30. Fussteig, R., *Teer u. Bitumen* **40**, 127 (1942).
31. Blair, C. M., Jr., *Oil Gas J.* **44**, No. 11, 116 (1945).
32. Monson, L. T., *Petroleum World* **43**, No. 4, 41 (1946).
33. Monson, L. T., *Petroleum Engr.* **18**, No. 2, 67 (1946).
34. Davis, C. M. and Crippen, R. G., *Oil Gas J.* **50**, No. 9, 64 (1941).
35. Shinoda, K., *J. Colloid Sci.* **16**, 85 (1961).
36. Campbell, S. E., U. S. Pat. 2,270,412, Jan. 20, 1942.
37. Oehler, C. C., U. S. Pat. 2,257,244, Sept. 30, 1941.
38. Kirkbride, C. G (½ to Owens-Corning Fiberglass Corp. and ½ to Standard Oil Co. of Indiana), U. S. Pat. 2,522,378, Sept. 12, 1950.
39. Adams, G. L., Barlow, R. G., Shapiro, A. (to Socony-Vacuum Oil Co.), U. S. Pat. 2,224,624, Dec. 10, 1941.
40. Barton, P. D., U. S. Pat. 2,588,794, Mar. 11, 1952.
41. Schiel, R., Ger. Pat 802,344, Feb. 8, 1951 (Cl. 23*b*, 105).
42. Hatfield, M. R. (to National Carbon Co.), U. S. Pat. 2,336,482, Dec. 14, 1943.
43. Hatfield, M. R. (to National Carbon Co.), U. S. Pat. 2,336,542, Dec. 14, 1943.
44. McDonald, L. E., (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,366,565, June 5, 1945.
45. Perkins, R. B., Jr. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,447,529, Aug. 24, 1948.
46. Perkins, R. B., Jr. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,447,530, Aug. 24, 1948.
47. Small, A. D., U. S. Pat. 2,420,687, May 20, 1947.
48. Deutsch, W. I. (to Siemens-Lurgi-Cottrell-Elektrofilter G.m.b.h.), Ger. Pat. 688,135,

Jan. 25, 1940 (Cl. 12*d*, 29/01).
49. Deutsch, W. I. (vested in Alien Property Custodian), U. S. Pat. 2,382,697, Aug. 14, 1945.
50. Eddy, H. C. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,315,051, March 30, 1943.
51. Fujii, S. (to Imperial Petroleum Oil Co.), Jap. Pat. 3357 ('50), Oct. 10.
52. Grove, C. C. (to Union Oil Co. of California), U. S. Pat. 2,539,074, Jan. 23, 1951.
53. Wintermute, H. A. (to Research Corp.), U. S. Pat. 2,849,395, Aug. 26, 1958.
54. Waterman, L. C. (to Petrolite Co.), U. S. Pat. 2,849,394, Aug. 26, 1958.
55. Carswell, J. L. and Carpenter, J. H. (to Carpco-Kewanee, Inc.), U. S. 3,074,870, Jan. 22, 1963.
56. De Mering, B. S. (to Standard Oil Development Co.), U. S. Pat. 2,209,445, July 30, 1940.
57. Wayne, T. B., U. S. Pats. 2,214,783-4, Sept. 17, 1940.
58. Blair, C. M., Jr. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,216,310, Oct. 1, 1940.
59. Bonnet, C. F. (to American Cyanamid Co.), U. S. Pat. 2,260,798, Oct. 28, 1941.
60. Bonnet, C. F. (to American Cyanamid Co.), U. S. Pat. 2,301,609, Nov. 9, 1942.
61. Tranoski, P. T. and Uhlmann, E. H., U. S. Pat. 2,269,134, Jan. 6, 1942.
62. Stagner, B. A., U. S. Pat. 2,284,106, May 26, 1942.
63. Hanson, G. B. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,325,850, Aug. 3, 1943.
64. Goodloe, P. M. and Berger, H. G. (to Socony-Vacuum Oil Co.), U. S. Pat. 2,317,050, April 20, 1943; U. S. Pat. 2,355,778, Aug. 15, 1944.
65. Blair, C. M., Jr. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,423,365, July 1, 1947.
66. Bond, D. C. and Savoy, M. (to Pure Oil Co.), U. S. Pat. 2,457,634, Dec. 28, 1948.
67. Savoy, M. (to Pure Oil Co.), U. S. Pat. 2,457,735, Dec. 28, 1948.
68. De Groote, M. and Keiser, B. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,499,369, Mar. 7, 1950; U. S. Pat. 2,499,370, Mar. 7, 1950.
69. De Groote, M., Keiser, B., and Blair, C. M., Jr. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,216,312, Oct. 1, 1940.
70. De Groote, M. and Keiser, B. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,241,011, May 6, 1941.
71. Clayton, E. E. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,300,972, Oct. 23, 1942.
72. Clayton, E. E. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,309,935, Feb. 2, 1943.
73. De Groote, M. and Keiser, B. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,355,262, Nov. 30, 1943; U. S. Pat. 2,334,390, Nov. 16, 1943.
74. Wayne, T. B., U. S. Pat. 2,335,554, Nov. 30, 1943.
75. Monson, L. T., Anderson, W. W., and Jenkins, F. E. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,407,895, Sept. 17, 1946.
76. Monson, L. T. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,589,198, Mar. 11, 1952.
77. Hughes, W. B. (to Cities Service Oil Co.), U. S. Pat. 2,638,451, May 12, 1953.
78. Moeller, A. (to I. G. Farbenindustrie A.-G.), Ger. Pat. 702,012, Jan. 2, 1941 (Cl. 23*b*, 1.05); (vested in Alien Property Custodian), U. S. Pat. 2,307,058, Jan. 5, 1943.
79. Boedeker, K. and Winnacker, K. (vested in Alien Property Custodian), U. S. Pat. 2,317,726, April 27, 1943.
80. De Groote, M. and Keiser, B. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,307,494-5, Jan. 5, 1943, U. S. Pat. 2,338,010, Nov. 16, 1943; U. S. Pat. 2,385,970, Oct. 2, 1945; U. S. Pat. 2,470,808, May 24, 1949.
81. Salathiel, R. A. (to Standard Oil Development Co.), U. S. Pat. 2,401,966, June 11, 1946.
82. De Groote, M. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,552,528-34, May 15, 1951.
83. N.V.W A. Scholten's chemische Fabrieken, Fr. Pat. 851,549, Jan. 10, 1940.
84. Burnam, T. W., U. S. Pat. 2,327,996, Aug. 31, 1943.
85. Pearce, C. A. R., *Brit. J. Appl. Phys.* **6**, 68, 112 (1955).
86. Batchelder, H. R. (to United Gas Improvement Co.), U. S. Pat. 2,383,362, Aug. 21, 1945.
87. Linden, H. R. and Parker, R., "Prevention and Resolution of Tar Emulsions in High-BTU Oil Gas Production," Chicago, Institute of Gas Technology, 1953.
88. Lawrence, A. S. C., *Chem. and Ind.* **1948**, 615.
89. Clayton, W., *op. cit.*, p. 427.
90. Truter, E. V., "Wool Wax," p. 108, New York, Interscience Publishers, Inc., 1956.
91. Truter, E. V., *op. cit.*, p. 110.
92. Truter, E. V., *op. cit.*, pp. 307–318.
93. Truter, E. V., *op. cit.*, pp. 117–124.
94. Truter, E. V., *op. cit.*, pp. 125–131.
95. Monson, L. T. and Stenzel, R. W., *loc. cit.*, pp. 550–551.
96. Roberts, C. H. M. and Niswander, R. V. (to Petrolite Corp., Ltd.), U. S. Pat. 2,260,757, Oct. 28, 1941.
97. Baldt, H.-O., Eger, N., and Wendt, K.-J., Ger. Pat. 1,069,803, Nov. 26, 1959.

第十章　乳状液性质的测定

为评定乳状液及其原料，我们有许多标准方法可用．在此章中我们将比较详细地叙述几种方法，至于更细致的讨论，读者可参考本章所提到的各专论．

我们所要讨论的包括表面及界面张力、粘度、乳状液类型及其稳定性等的测定，至于各种有关电学性质的测定则比较简略．

表面及界面张力的测定

§ 10.1．方法的分类　根据它们的准确度及应用——对纯液体或溶液——Harkins[1] 将各种测定表面及界面张力的方法加以分类如下：

A．单纯液体

1．毛细管法

2．滴重法

3．环法

4．气泡压力法

5．悬滴法

B．溶液

1．滴重法

2．环法

3．无柄液滴法(sessile drop)*

Ferguson[2]的分类是根据该法与接触角有无关系．他的分类见表 10.1．

---

* 或译作固定液滴法——译者注．

毛细管法是公认的最准确方法，但是比较慢．对界面张力，它不如滴重法（但参看 § 10.3）． Harkins 认为自准确及快慢两方面考虑，无论是表面或界面张力，滴重法皆是最好的通用方法．

对表面张力，环法极快而且相当准；但对界面张力，Harkins 认为尚须进一步研究．气泡压力法的准确度还过得去，现时最不准的是悬滴法*．

表 10.1 测定表面张力的方法[8]

与接触角无关者	与接触角有关者
振动法	毛细上升法
1．液滴的振动	11．毛细管法[1]
2．液注(jet)之波长	12．二平面法
3．涟波(ripple)	a．平行的
天平法	b．斜的
4．环法[1]	13．一平面法
5．膜的张力	14．大管法
气泡及液滴法	天平法
6．悬滴中的压力	15．Wilhelmy 法[1]
7．大气泡及液滴	16．对球的拉力
8．任何大小的泡及滴	17．对小盘的拉力
毛细管法	18．浮力法
9．Sentis 法	气泡及液滴法
10．Jaeger 法	19．总深度(大泡及滴)
未分类的	
20．滴重法[1]	

1）在此处要详细讨论的方法。

* 作者（也许是 Harkins 的）对各法的评价可能有问题．Harkins 所最赞成的滴重法是一个经验方法，没有严格的理论根据（欲知此法的理论，须参考一系列 Lohnstein 的文章）．对于某些溶液，如蛋白质的水溶液，它并不快．若欲研究表面或界面张力与时间的关系，此法毫无用处．无论自理论、快慢，还是自应用范围考虑，此法皆不比悬滴法优越．若用准确的表[Niederhauser 的表：Report on Progress Fundamental Research on the Occurence and Recovery of Petroleum(1950)，或 Fordham 的(PRS, 194 A,1, 1948)，而不是 Hauser 的旧表]，悬滴法的准确度至少不比滴重法差．滴重法最优越之点，是设备简单．对某些体系，如液态金属或熔盐，气泡压力法是最好的方法——译者注．

对溶液的表面及界面张力，滴重法皆比其他方法好，倘若不必考虑长时间的影响。对表面张力，即使有时间效应，环法也是极好的。为研究长时间的影响，无柄液滴或气泡法非常之好。涟波法及液注振动法可以测定动的表面张力[3]。

§ 10.2. 毛细管法　多数初级书中所叙述的毛细管法理论皆是不严格的，虽然将所得的公式应用于很细的毛细管仍可得满意的结果。

若将一根毛细管插于液体中，液体即上升，细管中的液体与管外的成静力平衡(图 10-1)。如图所示，半月形的液面对液体所施之向上拉力是

$$F_u = 2\pi r\gamma\cos\theta$$

对于很多液体，$\theta=0$ 故

$$F_u = 2\pi r\gamma \tag{10.1}$$

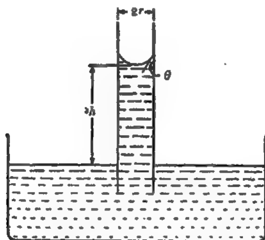


图 10-1　毛细管测定表面张力法

自液面至半月面底的管内液体重量等于 $\pi r^2 h d g$，d 是液体的密度。表面张力所拉住的总重量是这个重量加上半月形中液体之重 W'。这就是说，在管内向下的力 F_d 是

$$F_d = \pi r^2 h d g + W' \tag{10.2}$$

在平衡时

$$F_u = F_d \qquad (10.3)$$

或

$$\gamma = \frac{1}{2} rhdg + W'/2\pi r = \frac{1}{2} rhdg + mg/2\pi r \qquad (10.4)$$

m 是半月形液体之质量．管子若极细，则第二项可略去，即得

$$\gamma = \frac{1}{2} rhdg \qquad (10.5)$$

这是一般书中所引的结果．若 $\theta \neq 0$，则应测定之，(10.5)式的右方即须以 $\cos\theta$ 乘之．

Harkins[4]指出，若是液体的蒸气密度大到不可忽略，则有一部分液体的重量为蒸气所抵消，式(10.2)即成

$$F_d = \pi r^2 hg(d - d_0) + gv(d - d_0) \qquad (10.6)$$

d_0 是蒸气的密度，v 是半月形的体积．由此式(10.4)即成

$$\gamma = \frac{1}{2} rhg\,(d - d_0) + gv(d - d_0)/2\pi r \qquad (10.7)$$

有时不能忽略半月形的体积而须校正之．管子若相当细，则可将(10.5)写成

$$\gamma = \frac{1}{2} rh'g(d - d_0) \qquad (10.8)$$

其中之 h' 是校正过的高度：

$$h' = h + r/3 \qquad (10.9)$$

有时如此校正仍然不行． 在此种情形下就须用 Adam[5]书中所述 Bashforth 和 Adams 的方法以估计 v.

我们也可以用毛细管法测定界面张力 γ_i，但公式是

$$\gamma_i = \frac{1}{2} rhg(d_1 - d_2) \qquad (10.10)$$

d_1 和 d_2 是二液体之密度．因为密度差可能很小，故此就是用相当大的管子，h 也可以很大的．例如测定苯-水的界面张力时，Harkins 和 Humphery[6]所用管子的半径是 0.7 毫米，h=78 毫米．对此实验他们描述了一个很好的方法．但是应当注意，界面的接触角很少等于 0°，这就引起了一个很讨厌的问题．

§ 10.3. 毛细管法的仪器 此法的仪器可以是极简单的，如普通物理化学实验书中所描述的，也可以是相当复杂的.

最简单的是通过一个塞子将一根毛细管插在一个大试管之中. 为此用途可用一根破温度计，因为一个比较好的温度计毛细管是够细也够均匀的*. 有时可以直接用管子上面的刻度.这样就可以用放大镜代替测高计以测定上升的高度.

对远比上述者精密的装置可参考 Richards 和 Carver[7], Gross[8], Young和 Harkins[8], 及 Harkins 和 Jordan[9].

Ferguson 和 Dowson[10]所用的方法与前人的不同. 他们所测定的是将毛细管中的液体压至与大试管中的一般高时所需之压力. Ferguson[11], Mouquin和 Natelson[12]及 Nevin[13]皆提出过测定微量液体的表面张力之方法. 利用液体在两块平行玻片间的升高以测定 γ 的方法也有人用过[14].

在此法中最重要的是毛细管必须极端洁净. Harkins 和 Humphery[6]主张在使用之前用蒸气处理.

应用式(10.5)时须知毛细管的半径. Adam[15]指出，虽然常有人认为管腔必须是完全圆的，但这并非必要的. 6%的椭圆率所带来的误差小于 0.1%.

倘若管腔是均匀的，就可以用位丝测微计(filar micrometer)测定其半径. Harkins[16]叙述过一个精细的方法以测定膛径是否均匀. 此法是将不同量的汞装入毛细管，然后测定其长度及重量. 这样可以知道各段与平均半径的偏差. 由此种实验数据可得出平均偏差与高度校正关系的曲线.

对多数的例行实验，可用纯液体校正毛细管以得其半径. Gross[8], Young和 Harkins[8]以下式表示水的表面张力与温度的关系：

$$\gamma_{H_2O}=75.680-0.138\,t-0.0_3356t^2+0.0_647t^3 \quad (10.11)$$

Harkins 和 Brown[17]及 Richards 和 Carver[7]所得的在 20°C时几种纯液体的表面张力列于表 10-2.

---

* 但常常这是不很可靠的经验——译者注.

表 10-2 校正用的几种纯液体之表面张力(20°C,空气中)

液体	Harkins和Brown[17]	Richards和Carver[7]
H_2O	72.80	72.73
C_6H_6	28.88	28.88
$C_6H_5CH_3$	—	28.43
$CHCl_3$	—	27.14
$(C_2H_5)_2O$	—	16.96

作了所有的预防之后，毛细管法是测定表面张力的最准确方法．对于界面张力，它的用处较小，但是在其范围内并采用 Harkins 和 Humphery[6]的技术，此法仍能得有用的结果．

有人报告过用改进的毛细管法在加压下测定表面[18]和界面[19]张力的方法．它对于研究用于所谓的气溶胶推进机(aerosol propellant device)中的体系是重要的．

§ 10.4. 滴重法 若一滴液体自一毛细管流出时我们假设它的形状是一圆柱，其半径与管的外半径相同，则表面张力所能拉住的液体之最大重量应是

$$W = mg = 2\pi r\gamma \tag{10.12}$$

此公式叫作 Tate 定律[20]． 实际自管端落下的液体重量小于式(10.12)所指示的．所以如此者有两个原因．第一，液滴的边很少是垂直的，第二，落下的并非滴的全部．落下的是一个大滴和一个小滴，同时原滴还有一小部分仍然粘在管端．

Lohnstein[21]及 Harkins 和 Brown[17] 讨论过此现象的数学理论．后二人发现，滴重是 r/a 的函数

$$W = 2\pi r\gamma f(r/a) \tag{10.13}$$

其中之 a 是所谓的毛细常数，其定义是

$$a = \sqrt{r/h} \tag{10.14}$$

h 是液体在半径为 r 的管中上升的高度．显然，a 是液体的特征常数．一般我们不知道 a 的数值，但 Harkins 和 Brown 指出，

$f(r/a)$是$r/V^{1/3}$的函数，V 是滴的体积，因此式(10.13)又可写成

$$W=2\pi r\gamma\phi(r/V^{1/3}) \tag{10.15}$$

虽然函数 ϕ 与函数 f 不同，但二者的数值相同。若以F 代表一个新函数

$$F=\frac{1}{2\pi\phi(r/V^{1/3})} \tag{10.16}$$

则

$$\gamma=\frac{mg}{r}F \tag{10.17}$$

Harkins 和 Brown 以实验求得一系列的 F 值，并证明若是引用此项校正，滴重法可以是很准确的。他们的 F 值见于表 10-3[17,22]。

表 10-3 滴重法校正项F的数值[17,22]1)

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
5000	0.172	2.3414	0.26350	0.729	0.2517
250	0.198	2.0929	0.26452	0.692	0.2499
58.1	0.215	1.8839	0.26522	0.658	0.2482
24.6	0.2256	1.7062	0.26562	0.626	0.2464
17.7	0.2305	1.5545	0.26566	0.597	0.2445
13.28	0.23522	1.4235	0.26544	0.570	0.2430
10.29	0.23976	1.3096	0.26495	0.541	0.2430
8.190	0.24398	1.2109	0.26407	0.512	0.2441
6.662	0.24786	1.124	0.2632	0.483	0.2460
5.522	0.25135	1.048	0.2617	0.455	0.2491
4.653	0.25419	0.980	0.2602	0.428	0.2526
3.975	0.25661	0.912	0.2585	0.403	0.2559
3.433	0.25874	0.865	0.2570		
2.995	0.26065	0.816	0.2550		
2.637	0.26224	0.771	0.2534		

1) V/r^3 在 2.637—1.2109 之间时，校正项的实验误差在 0.1%之内；V/r^3 在 10.29—0.865 之间时，误差在 0.2%之内。

§ 10.5. 滴重法的仪器 用滴重法测定表面张力的基础是测定自半径已知的毛细管流出的一滴液体之重。(这与滴体积法是

基本一样的.)实验时测定许多滴之重而求其平均值. 将此值代入式(10.17)再利用表 10-3,即得γ.

为引用表 10-3,必须知道一滴的体积. 此数量自然可自一滴之重及液体的密度求得之. 密度不必测定的十分精确,因为这个校正因子与密度的关系不大.

最简单的装置如图 10-2 所示. 将欲测定的液体自B端吸入管内至刚刚装满了A球.将重量已知的E瓶放在大瓶C内,然后将整个仪器浸于恒温槽中,只有D管和F管露出恒温槽的液面. 自F徐徐抽气以降低C中之压力直到自A流至B端的液滴几乎达到它的最大尺寸,然后听其自然落下. 重复行之至收集了足够数目的液滴(例如25滴). 由此很容易地得到滴的平均重量和体积.

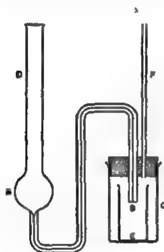


图 10-2 测定表面张力之简单滴重仪器

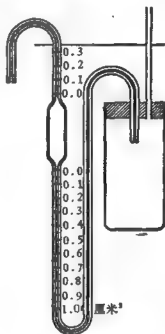


图 10-3 测定界面张力之滴重仪器[8]

在一切滴重法的仪器中, 毛细管端是最重要的部分. 根据Harkins[23],这必须是用直的厚壁 Pyrex 毛细管制成的,其边必须磨至绝对地平,其周必须在旋床上磨成绝对圆形.

现时市场上有按照Harkins规格制成的很准确的简单滴重仪

器．文献中有不少关于更精密设计的记载．例如 Harkins 和 Harkins[24]就描述过一种可用于挥发液体的设计．

滴重法也可以用于界面张力的测定．图 10-3 是 Harkins 和 Humphery[6] 用的仪器．使用之时，将水相贮于滴管中，用与前相同的手续使其滴入油相．此油相是在一个小瓶中（图中未画），小瓶在右方容器之内．测定界面张力时，式(10.17)变成

$$\gamma_{界}=V(d_1-d_2)g/2\pi r\phi(r/V^{1/3})=[V(d_1-d_2)g/r]F \quad (10.18)$$

d_1 和 d_2 是两相的密度，V 是滴的体积，F 是表 10-3 的校正函数．为测定界面张力，Harkins 和他的共同工作者[25] 还设计过更复杂的滴重仪器．

Philippovich[26] 设计过一种半微量的滴重仪器，只须有 0.5 毫升液体就可以作实验．但是他的结果与用其他方法所得的有时可相差至 9%．

McGee[27] 叙述过一种方法以测定滴重与其下落的时间之关系，然后将结果外延至无限长的时间．对于老化效应显著的体系，此法应当有价值，也许可以达到很高的准确度．

Krishna 和 Venkateswarlu[28] 叙述过一种改进的滴重法，它保证了在整个测定过程中滴的大小不变．

§ 10.6．环法 利用将一根金属丝或一个平面拉离液面以测定表面张力是一个老方法．Wilhelmy 用的是平面（见 § 10.8），Timberg 首次用金属的环．用环是近代的此种仪器之基础．下面即是此法的理论．

用此方法时将环放在液面（或界面）上，然后测定将其拉离液面所需之力．设环被拉起时它带着一个液体的圆柱，则将环拉离液面所需之总拉力 P 等于柱中液体的重量：

$$P-Mg=2\pi\gamma R'+2\pi\gamma(R'+2r)=4\pi\gamma(R'+r)=4\pi R\gamma \quad (10.19)$$

M是液柱之质量，R' 是环的内半径，r 是环镍的半径（环的外半径是 $R'+2r$），R 是环的平均半径($R'+r$)．

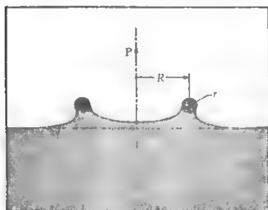
其实式(10.19)是不正确的，因为被拉起的液体并非是圆柱形

的，而是象图 10-4(A)与10-4(B)那样的。(A)是才拉起时，(B)则是将拉断时液膜的形状。在界面的情形则如图 10-5 所示。

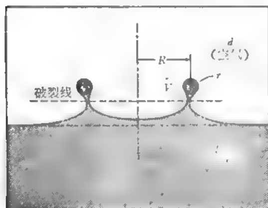
Harkins 和 Jordan[9] 及 Freud 和 Freud[29] 证明，为环所拉起的液体之形状是 R^3/V 和 R/r 的函数(V 是拉起液体的体积)，同时也是表面张力的函数，故式(10.19)变成

$$\gamma=(Mg/4\pi R)f(R^3/V,R/r)=(Mg/4\pi R)F \quad (10.20)$$

F 是校正函数，可自 Freud 和 Freud 的表(表 10-4)得之。自表可看出，在很大的范围内，F 之值与 1 很相近；在精确度要求不高的实验中，可忽略之。



(A)



(B)

图 10-4 环扯起时表面膜之畸变
(A) 才扯起时，(B) 将破时。

对于高密度及低表面张力的液体，Fox 和 Chrisman[30] 曾研究所需的校正。表 10-5 是他们对 Freud 和 Freud 表的补充。

Van Zeggeren, de Courval 和 Goddard[31] 曾用计算机细致地计算了用环法时界面的形状和面积，这就可以更精确地计算出展开在界面上的单分子层内的分子之面积。

另一个方法是自 Zuidema 和 Waters[32] 的曲线(图10-6)读出校正因子 F。此曲线表示圆周为6厘米，R/r不同的环之 F 与$P/(D-d)$之关系。$(D-d)$ 是在

表 10-4 环 法 的 校 正 函 数[9]

R^3/V	$R/r=30$	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60
0.30	1.012	1.018	1.024	1.029	1.034	1.038	1.042	1.046	1.049	1.052	1.054					
0.31	1.006	1.013	1.018	1.024	1.028	1.033	1.039	1.041	1.044	1.046	1.049					
0.32	1.001	1.008	1.012	1.019	1.023	1.028	1.033	1.035	1.039	1.041	1.045					
0.33	0.9959	1.003	1.008	1.014	1.018	1.024	1.028	1.030	1.035	1.036	1.040					
0.34	0.9913	0.998	1.003	1.010	1.014	1.019	1.023	1.026	1.031	1.032	1.036					
0.35	0.9865	0.933	0.999	1.006	1.008	1.015	1.019	1.022	1.026	1.027	1.031					
0.36	0.9824	0.989	0.995	1.002	1.005	1.010	1.015	1.018	1.022	1.024	1.027					
0.37	0.9781	0.985	0.991	0.998	1.001	1.006	1.011	1.014	1.018	1.020	1.024					
0.38	0.9743	0.981	0.987	0.995	0.998	1.003	1.007	1.010	1.015	1.017	1.020					
0.39	0.9707	0.977	0.983	0.991	0.994	0.9988	1.004	1.007	1.011	1.013	1.017					
0.40	0.9672	0.974	0.980	0.986	0.991	0.9959	1.000	1.004	1.008	1.010	1.013	1.016	1.018	1.020	1.021	1.022
0.41	0.9636	0.970	0.976	0.983	0.987	0.9922	0.997	1.001	1.005	1.007	1.010	1.013	1.015	1.017	1.019	1.019
0.42	0.9605	0.968	0.973	0.980	0.984	0.9892	0.994	0.998	1.002	1.004	1.007	1.010	1.013	1.014	1.016	1.017
0.43	0.9577	0.964	0.970	0.977	0.981	0.9863	0.991	0.995	0.999	1.001	1.005	1.007	1.010	1.011	1.014	1.014
0.44	0.9546	0.961	0.967	0.974	0.979	0.9833	0.988	0.992	0.997	0.998	1.002	1.005	1.007	1.009	1.011	1.011
0.45	0.9521	0.959	0.965	0.971	0.976	0.9809	0.986	0.990	0.993	0.996	0.9993	1.002	1.004	1.006	1.009	1.009
0.46	0.9491	0.956	0.962	0.969	0.973	0.9779	0.983	0.987	0.991	0.994	0.9968	1.000	1.002	1.004	1.006	1.007
0.47	0.9467	0.954	0.960	0.966	0.971	0.9757	0.980	0.985	0.988	0.992	0.9945	0.998	1.000	1.002	1.004	1.005
0.48	0.9443	0.951	0.957	0.963	0.968	0.9732	0.978	0.983	0.986	0.989	0.9922	0.995	0.997	0.999	1.002	1.003
0.49	0.9419	0.949	0.955	0.961	0.966	0.9710	0.976	0.989	0.984	0.987	0.9899	0.993	0.995	0.997	1.000	1.001
0.50	0.9402	0.946	0.952	0.959	0.964	0.9687	0.973	0.978	0.981	0.985	0.9876	0.991	0.993	0.995	0.997	0.9984
0.51	0.9378	0.944	0.950	0.936	0.961	0.9665	0.971	0.976	0.979	0.983	0.9856	0.989	0.991	0.993	0.995	0.9965
0.52	0.9354	0.942	0.948	0.954	0.959	0.9645	0.969	0.974	0.977	0.981	0.9836	0.987	0.989	0.991	0.994	0.9945
0.53	0.9337	0.940	0.946	0.952	0.957	0.9625	0.976	0.972	0.975	0.979	0.9815	0.985	0.987	0.990	0.992	0.9929
0.54	0.9315	0.938	0.944	0.950	0.955	0.9603	0.965	0.970	0.974	0.977	0.9797	0.983	0.986	0.988	0.990	0.9909
0.55	0.9298	0.936	0.942	0.948	0.953	0.9585	0.964	0.968	0.972	0.975	0.9779	0.981	0.984	0.986	0.988	0.9892
0.56	0.9281	0.934	0.940	0.946	0.951	0.9567	0.962	0.966	0.970	0.974	0.9763	0.980	0.982	0.984	0.986	0.9879
0.57	0.9262	0.932	0.939	0.944	0.949	0.9550	0.960	0.964	0.968	0.972	0.9745	0.978	0.980	0.983	0.984	0.9861
0.58	0.9247	0.930	0.938	0.942	0.947	0.9532	0.958	0.963	0.966	0.970	0.9730	0.976	0.979	0.981	0.982	0.9842
0.59	0.9230	0.929	0.935	0.940	0.946	0.9515	0.956	0.961	0.965	0.968	0.9714	0.975	0.977	0.979	0.981	0.9827

(续表10-4)

R^3/V	$R/r=30$	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60
0.60	0.9215	0.927	0.933	0.939	0.944	0.9497	0.954	0.959	0.963	0.967	0.9701	0.973	0.976	0.978	0.979	0.9813
0.62	0.9184	0.924	0.930	0.936	0.941	0.9467	0.951	0.956	0.960	0.964	0.9669	0.970	0.973	0.975	0.976	0.9784
0.64	0.9150	0.921	0.927	0.932	0.938	0.9439	0.948	0.953	0.957	0.961	0.9643	0.968	0.970	0.972	0.973	0.9754
0.66	0.9121	0.918	0.925	0.930	0.935	0.9408	0.946	0.950	0.954	0.959	0.9614	0.965	0.967	0.969	0.971	0.9728
0.68	0.9093	0.915	0.921	0.927	0.932	0.9382	0.943	0.948	0.951	0.956	0.9590	0.963	0.965	0.967	0.968	0.9703
0.70	0.9064	0.912	0.919	0.924	0.929	0.9352	0.940	0.945	0.949	0.953	0.9563	0.960	0.962	0.966	0.966	0.9678
0.72	0.9037	0.910	0.916	0.921	0.927	0.9328	0.937	0.943	0.946	0.951	0.9542	0.957	0.960	0.962	0.964	0.9656
0.74	0.9012	0.907	0.913	0.919	0.924	0.9303	0.935	0.940	0.944	0.949	0.9519	0.955	0.958	0.960	0.962	0.9636
0.76	0.8987	0.905	0.911	0.916	0.922	0.9277	0.933	0.938	0.942	0.947	0.9459	0.953	0.956	0.958	0.960	0.9616
0.78	0.8964	0.902	0.908	0.914	0.920	0.9258	0.930	0.936	0.939	0.944	0.9475	0.951	0.954	0.956	0.958	0.9598
0.80	0.8937	0.900	0.906	0.912	0.918	0.9230	0.928	0.933	0.937	0.942	0.9544	0.949	0.952	0.954	0.956	0.9581
0.82	0.8917	0.898	0.904	0.909	0.915	0.9211	0.926	0.931	0.935	0.940	0.9436	0.947	0.950	0.952	0.954	0.9563
0.84	0.8894	0.895	0.902	0.907	0.913	0.9190	0.924	0.929	0.933	0.938	0.9419	0.946	0.949	0.951	0.953	0.9548
0.86	0.8874	0.893	0.900	0.905	0.911	0.9171	0.922	0.927	0.932	0.936	0.9402	0.944	0.947	0.949	0.951	0.9534
0.88	0.8853	0.891	0.898	0.903	0.909	0.9152	0.921	0.926	0.930	0.934	0.9384	0.942	0.945	0.947	0.950	0.9517
0.90	0.8831	0.889	0.896	0.902	0.907	0.9131	0.919	0.924	0.928	0.933	0.9367	0.940	0.943	0.946	0.948	0.9504
0.92	0.8809	0.887	0.894	0.900	0.905	0.9114	0.917	0.922	0.926	0.931	0.9350	0.939	0.942	0.945	0.947	0.9489
0.94	0.8791	0.885	0.892	0.898	0.904	0.9097	0.915	0.920	0.925	0.929	0.9333	0.937	0.940	0.943	0.945	0.9476
0.96	0.8770	0.883	0.890	0.896	0.902	0.9074	0.914	0.919	0.923	0.928	0.9320	0.936	0.939	0.942	0.944	0.9462
0.98	0.9754	0.882	0.888	0.894	0.900	0.9064	0.912	0.917	0.922	0.926	0.9305	0.934	0.937	0.940	0.943	0.9452
1.00	0.8734	0.880	0.886	0.892	0.899	0.9047	0.910	0.916	0.920	0.925	0.9290	0.933	0.936	0.939	0.941	0.9438
1.05	0.86888	0.875	0.882	0.888	0.895	0.9007	0.906	0.912	0.916	0.921	0.9253	0.929	0.932	0.936	0.938	0.9408
1.10	0.8644	0.871	0.878	0.885	0.891	0.8970	0.903	0.908	0.913	0.917	0.9217	0.925	0.929	0.933	0.935	0.9378
1.15	0.8602	0.867	0.875	0.881	0.888	0.8937	0.900	0.905	0.910	0.914	0.9183	0.922	0.926	0.930	0.933	0.9352
1.20	0.8561	0.864	0.871	0.878	0.885	0.8904	0.897	0.902	0.907	0.911	0.9154	0.920	0.923	0.927	0.930	0.9324
1.25	0.8521	0.860	0.868	0.875	0.882	0.8874	0.893	0.899	0.904	0.908	0.9125	0.916	0.920	0.924	0.927	0.9300
1.30	0.8484	0.856	0.864	0.871	0.879	0.8845	0.891	0.896	0.901	0.905	0.9097	0.914	0.917	0.921	0.925	0.9277
1.35	0.8451	0.853	0.861	0.869	0.876	0.8819	0.888	0.893	0.898	0.903	0.9068	0.911	0.915	0.919	0.922	0.9253
1.40	0.8420	0.850	0.858	0.866	0.873	0.8794	0.885	0.891	0.896	0.900	0.9043	0.909	0.913	0.916	0.920	0.9232
1.45	0.8387	0.847	0.855	0.863	0.871	0.8764	0.883	0.888	0.893	0.898	0.9014	0.906	0.910	0.914	0.918	0.9207

(续表 10-4)

R^3/V	$R/r=30$	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
1.50	0.8356	0.844	0.853	0.861	0.868	0.8744	0.881	0.886	0.891	0.895	0.8995	0.904	0.908	0.912	0.916	0.9190	…	…	…	…
1.55	0.8327	0.841	0.850	0.858	0.866	0.8722	0.878	0.883	0.888	0.893	0.8970	0.901	0.906	0.910	0.914	0.9171	…	…	…	0.9382
1.60	0.8297	0.839	0.848	0.856	0.863	0.8700	0.876	0.881	0.886	0.891	0.8947	0.899	0.904	0.908	0.912	0.9152	0.922	0.928	0.933	0.9365
1.65	0.8272	0.836	0.845	0.853	0.861	0.8678	0.874	0.879	0.884	0.889	0.8927	0.897	0.902	0.906	0.910	0.9133	0.921	0.927	0.931	0.9354
1.70	0.8245	0.834	0.843	0.851	0.859	0.8658	0.872	0.877	0.882	0.886	0.8906	0.895	0.900	0.904	0.909	0.9116	0.919	0.925	0.930	0.9341
1.75	0.8217	0.831	0.840	0.849	0.857	0.8638	0.870	0.875	0.880	0.884	0.8886	0.893	0.898	0.902	0.907	0.9097	0.918	0.924	0.929	0.9328
1.80	0.8194	0.829	0.838	0.847	0.855	0.8618	0.868	0.873	0.878	0.882	0.8867	0.891	0.896	0.900	0.905	0.9080	0.916	0.922	0.927	0.9317
1.85	0.8168	0.827	0.836	0.845	0.853	0.8596	0.866	0.871	0.876	0.881	0.8849	0.889	0.895	0.899	0.903	0.9066	0.915	0.921	0.926	0.9305
1.90	0.8143	0.824	0.834	0.843	0.851	0.8578	0.864	0.869	0.874	0.879	0.8831	0.888	0.893	0.897	0.902	0.9047	0.913	0.919	0.925	0.9291
1.95	0.8119	0.822	0.832	0.841	0.849	0.8559	0.862	0.867	0.872	0.877	0.8815	0.886	0.89'	0.895	0.900	0.9034	0.912	0.918	0.923	0.9281
2.00	0.8098	0.820	0.830	0.839	0.847	0.8539	0.860	0.865	0.870	0.875	0.8798	0.884	0.890	0.893	0.899	0.9016	0.910	0.917	0.922	0.9270
2.10	0.8056	0.816	0.826	0.835	0.843	0.8502	0.856	0.862	0.867	0.872	0.8768	0.881	0.886	0.890	0.895	0.8991	0.908	0.914	0.920	0.9247
2.20	0.8015	0.812	0.822	0.831	0.839	0.8464	0.853	0.858	0.864	0.869	0.8738	0.879	0.883	0.887	0.892	0.8962	0.905	0.911	0.917	0.9226
2.30	0.7976	0.808	0.818	0.828	0.835	0.8428	0.849	0.855	0.861	0.866	0.8710	0.876	0.880	0.884	0.890	0.8935	0.903	0.909	0.915	0.9206
2.40	0.7936	0.804	0.814	0.824	0.832	0.8393	0.846	0.852	0.857	0.863	0.8680	0.873	0.878	0.882	0.887	0.8910	0.900	0.907	0.913	0.9185
2.50	0.7898	0.800	0.811	0.820	0.828	0.8360	0.843	0.849	0.854	0.860	0.8651	0.870	0.875	0.879	0.888	0.8884	0.898	0.904	0.910	0.9166
2.60	0.7861	0.797	0.807	0.817	0.825	0.8325	0.840	0.846	0.851	0.857	0.8624	0.868	0.872	0.877	0.882	0.8859	0.895	0.902	0.908	0.9145
2.70	0.7824	0.793	0.803	0.813	0.822	0.8291	0.836	0.843	0.848	0.854	0.8598	0.865	0.870	0.874	0.880	0.8837	0.893	0.900	0.906	0.9126
2.80	0.7788	0.790	0.800	0.810	0.818	0.8260	0.834	0.840	0.846	0.852	0.8570	0.862	0.867	0.872	0.877	0.8813	0.891	0.898	0.904	0.9107
2.90	0.7752	0.786	0.796	0.806	0.815	0.8230	0.831	0.837	0.843	0.849	0.8545	0.860	0.865	0.870	0.875	0.8790	0.889	0.896	0.902	0.9089
3.00	0.7716	0.783	0.793	0.803	0.812	0.8200	0.828	0.834	0.841	0.846	0.8521	0.858	0.863	0.868	0.873	0.8770	0.887	0.894	0.900	0.9068
3.10	0.7677	0.779	0.790	0.800	0.809	0.8170	0.825	0.832	0.838	0.844	0.8494	0.855	0.860	0.866	0.871	0.8750	0.885	0.892	0.899	0.9049
3.20	0.7644	0.776	0.787	0.797	0.806	0.8140	0.822	0.829	0.835	0.842	0.8472	0.853	0.858	0.864	0.869	0.8730	0.883	0.890	0.897	0.9030
3.30	0.7610	0.772	0.783	0.793	0.803	0.8113	0.820	0.827	0.833	0.840	0.8449	0.851	0.856	0.862	0.866	0.8710	0.881	0.888	0.895	0.9012
3.40	0.7572	0.769	0.780	0.790	0.800	0.8083	0.817	0.824	0.831	0.837	0.8424	0.849	0.854	0.860	0.864	0.8688	0.879	0.893	0.893	0.8993
3.50	0.7542	0.766	0.777	0.788	0.798	0.8057	0.814	0.822	0.829	0.835	0.8404	0.847	0.852	0.858	0.862	0.8668	0.877	0.884	0.892	0.8974



图 10-5 测定界面张力时界面膜之畸变

表 10-5 环法的校正函数[80]

R^3/V	$R/r=40$	50	52	54	56	58	60
3.50	0.8063	0.8407	0.847	0.852	0.858	0.863	0.8672
3.75	0.8002	0.8357	0.842	0.848	0.853	0.858	0.8629
4.00	0.7945	0.8311	0.837	0.843	0.849	0.854	0.8590
4.25	0.7890	0.8267	0.833	0.839	0.845	0.850	0.8553
4.50	0.7838	0.8225	0.829	0.835	0.841	0.847	0.8518
4.75	0.7787	0.8185	0.825	0.832	0.838	0.843	0.8483
5.00	0.7738	0.8147	0.822	0.828	0.834	0.840	0.8451
5.25	0.7691	0.8109	0.818	0.825	0.831	0.837	0.8420
5.50	0.7645	0.8073	0.815	0.821	0.828	0.834	0.8389
5.75	0.7599	0.8038	0.811	0.818	0.825	0.830	0.8359
6.00	0.7555	0.8003	0.808	0.815	0.821	0.827	0.8330
6.25	0.7511	0.7969	0.805	0.812	0.818	0.825	0.8302
6.50	0.7468	0.7936	0.801	0.808	0.815	0.822	0.8274
6.75	0.7426	0.7903	0.798	0.806	0.813	0.819	0.8246
7.00	0.7384	0.7871	0.795	0.803	0.810	0.816	0.8220
7.25	0.7343	0.7839	0.792	0.800	0.807	0.813	0.8194
7.50	0.7302	0.7807	0.789	0.797	0.804	0.811	0.8168

界面的二相密度差．若界面是液/空气，即可将d略去．

最好当然是不用任何校正．这是很容易办到的．只须测定几

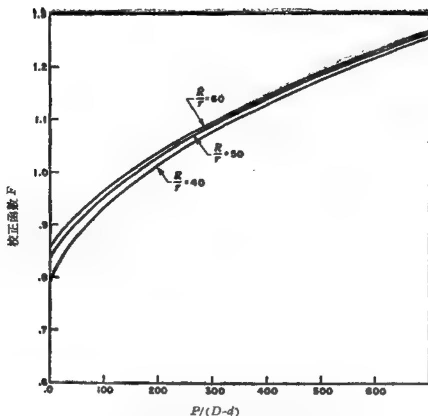


图 10-8 环法测定表面张力之校正函数[32]

种表面张力已知的纯液体的 P 值，然后绘出校准曲线就行了。但是应注意：此种曲线只适用于某个环！[32a]

§ 10.7. 环法的仪器 在原则上，任何天平皆可作拉环之用。Harkins 和 Jordan[9] 描述过一个准确度很高的链码天平。但是现时最通用的是 Du Nouy[33] 所设计的仪器或其变形。

在此仪器中，拉力是用扭力天平测定的。图 10-7 是市场出售的一种 Du Nouy 张力计。用此张力计时，将液体贮于一个小碟中，徐徐将碟升起直到液面刚刚与环接触。将钮转动以扭转钢丝，同时将盘下移以将指针维持在零点。这样可以减少液膜在中断前的变形而增加准确度。扭力增至等于将膜拉断所需之拉力时，杠杆即急然跳起。自此时圆盘上的刻度即知张力的数值（圆盘上的刻度当然是在事先校准过的）。

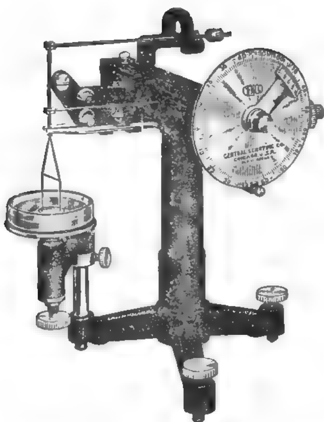


图 10-7 Du Nouy 表面张力仪

此种手续有些缺点．因为经过移动，很难避免液面的振动，这就降低了准确度．一种避免此种困难的装置是根本不要液碟的座及螺旋杆等等而将盛液之碟放在一个固定的平面上．将整个张力计安放在一个起重螺旋杆(jack)上，作实验时将仪器徐徐降下．

另一个缺点是不易控制温度．若对准确度的要求不高，可将液体放在恒温槽中，至达平衡后立即将其倾于小盘中进行测定．这种办法可使实验时的温度改变在±0.5°C之内．

为了实验精确，温度的控制自然必须更严格些．为满足此种要求，Dunning 和 Johansen[34] 设计了一个可与链码或扭力天平合用的恒温盘座．我们也可以将整个仪器放在空气恒温橱中，用远程操作的装置进行实验．

另一个有效的控制温度方法是将张力计安装在恒温槽的上面，将液体贮于锥形瓶或量筒内(最好带有细颈，以减少蒸发)，浸于槽中。用一根足够长的金属硬镍将环与扭力钢丝联上，按照普通手续进行实验。

欲用环法得到可以重复及有意义的结果，环必须完全为液体所润湿。对于表面张力及多数的界面张力测定，这并不是难于解决的问题。但是因为铂环为水所优先润湿，故液体的密度若大于水相，则测定其界面张力时，环须向下移动。有些市上出售的仪器使我们可以这样作。另一个办法是不用铂而用聚四氟乙烯 (Teflon)或其他防水材料所制之环。

§ 10.8. Wilhelmy 法 Wilhelmy 法是一个老而巧妙的测定表面或界面张力的方法。此法是测定一平板刚好接触表面或界面时所受的向下拉力。此拉力是

$$P=mg=2(l+d)\gamma \qquad (10.21)$$

其中 l 和 d 分别是平板的长度和厚度。平板可以用铂、玻璃或云母制成。

拉力的测定系利用与平板相连的灵敏的扭力天平，如 Roller-Smith 天平。此种天平设有升降装置，可以把平板下降至液面或把液面升高至平板。

如果平板很薄，即 l 远大于 d，则式(10.21)中的 d 可以忽略之，因此平板的有效周长可取为 $2l$。因为在测定表面张力时，平板实际上只有一小部分浸在液体中，故其浮力校正可以忽略不计。自然，在测定界面张力时，这样做是不正确的。Ruyssen[36] 曾广泛讨论了应用此法所需要的校正。

Wilhelmy 法不能用以测定油相更稠浓的体系的界面张力(虽然采用憎水平板可以避免之)，并且也很难用在油相是极性很强(例如脂肪醇)的体系中。

另一方面，因为此法仅与平板的周长有关，而与平滑度无关，故平板有点损伤仍可使用。这与 du Nouy 法中环的脆弱性相比是很大的优点。此法以使用方便和高精确度著称。奇怪的是它还

未得到更广泛的使用。

§ 10.9. 最大气泡压力法 现在简略的叙述另一个测定表面张力的方法——最大气泡压力法。此法的根据如下。将一根毛细管插于液相中，吹入一个气泡。最初气泡长大，曲率半径降低，泡内的压力增加。倘若气泡小到可以将其当作圆球，则气泡恰好是半圆时其曲率半径最小，泡内的压力最大。将泡再吹大一些，压力即下降，液体即冲进，泡就破了。若毛细管的下端在液面下的深度是h_1，则最大压力是

$$P = gh_1(D-d) + 2\gamma/r \tag{10.22}$$

右方第一项是将毛细管内的液体压下到h_1线所需之压力，r是毛细管的半径。

若是毛细管大些，式(10.22)即不正确而必须修正。关于修正可参考 Adam[8,37]。

Sugden[38]使用两个半径不同的管子。此法可以非常准确，对于半微量的液体也可以应用。

Fesenko[39]将 Sugden 法的应用范围扩大到接触角大于 90°之液体。

§ 10.10. 无柄液滴法 此法通过测定静置在固体表面上的液滴的形状以确定表面张力。因此法计算麻烦，故未得到广泛应用，但近来Staicopolus[40]设计了一个计算程序，可以用计算机进行迅速计算。Parvatikar[41]也扩大了用于这些计算的普通表格的范围。Dismukes[42]讨论了滴之大小对精确度的影响。

§ 10.11. 动态表面张力 在第二章中曾讨论过表面和界面张力中的时间效应(§ 2.17)，这种效应往往产生在新形成的界面上。在乳化过程中这样的新界面不断地形成，故此效应不可忽视。

除了先前引过的文献外，应当提到 Vandergrift, Tenney 和 Vermeulen[43]近来的工作。他们采用一种振动射流方法测定了动态界面张力。为此目的，Kuffner[44a] 曾叙述过最大气泡压力法的应用。

§ 10.12. 其他文献 与上面提到的时间效应有关的，近来发表的关于自动记录张力计的一些文章是很有意义的。Jackman[44]叙述了带有张力计的du Nouy环的应用。他也把张力计使用于Wilhelmy法，这一点特别适合于连续记录表面或界面张力的变化。Padday[45]、Nadirashvili[46]、Schwarz和Wood[47]、Verain[48]和Peterson[49]设计过另一些装置。Jennings[50]叙述了一种用于测定很低的界面张力的仪器。

Padday[51]精辟地评价了若干不同的方法，其中包括毛细管升高、板拉离、板平衡(Wilhelmy法)和环拉离(du Nouy)法。对于纯液体，这些方法之间差别不大，但对于溶液则平衡法优于拉离法。

Hommelen[52]曾处理了在测定溶液表面张力时由于溶质的蒸发而引起误差的问题。Guillaumin[53]曾评论了表面和界面张力的测定方法，Defay和Hommelen[54]曾编集了一个关于动态表面张力测定的精辟书目*。

粘度的测定

乳状液的粘度常常可能是决定其稳定性的重要因素。从使用的观点，粘度也是很重要的。例如我们希望蛋黄酱有相当的"硬性"，但是不要粘到不能展开或不能打入其他材料中去，可是也不要稀到可以流。在某些应用中，我们希望乳状液易于流动。粘度的测定还可以指示乳状液的类型或其变化。

§ 10.13. 方法的分类 根据Green和Melsheimer[55]，测定液体或塑性流体的粘度有三种基本方法：

1. 自一毛细管或小孔流过；

2. 旋转法；

3. (a)堕球、堕针等等，(b)升泡法。

---

* 关于动态表面张力的近代发展可参看Defay和Pétré的文章(见Matijević编的«Surface and Colloid Science»,vol.3,1970)——译者注。

在工业中所用的不外乎这三个基本方式的变形，其中多数对于乳状液皆可应用．具体地选择一个方法要看对我们的便利及体系的性质．Scott-Blair[56]搜集了多种研究过的材料类型及其测定时用过的方法，并将其列成一个很有用的表．

§ 10.14. 毛细管法 液体在毛细管中的流动可用 Poiseuille[67]定律表示

$$\eta=\frac{\pi P r^4 t}{8 V L} \tag{10.23}$$

其中 η 是粘度系数，P 是推动液体的压力（在重力场中的流动，P 即是水头），r 是毛细管的半径，t 是 V 体积流了 L 长所需之时间．上式只对于层流才是正确的．在毛细管中，此种情形很容易实现，因其长度远远大于半径．市售粘度计皆能满足此条件*．

图 10-8(A)是最简单的 Ostwald 型粘度计，此外还有其他简单的变形，如图 10-8(B)、(C)所示．在 Ostwald 型粘度计中，重力

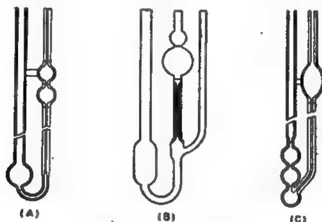


图 10-8 毛细管粘度计
(A) Ostwald 型，(B)Ubbelohde 型，(C)对不透明液体用。

* 此种说法是不够严格的。决定流动状态（层流或湍流）的不止是毛细管的长短粗细，流速也是重要因子。Reynold 首次以实验证明，只有流速低于临界值 V_c 时，才是层流。$V_c=\frac{k\eta}{rd}$，d 是密度，对于窄管 k 是一个约等于 1000 的常数。设 $r=0.02$ 厘米，则水的 V_c 约为 500 厘米/秒（$\eta=0.01, d\approx 1$）。这个数值远大于在毛细管中所达到的——译者注。

使液体流过毛细管，我们所得的原始数据是流过管上两个刻痕所需之时间.

虽然式(10.23)是直截了当的公式，但其中有些项是难于测定的。因此一般的习惯是用粘度已知的液体来校正粘度计。这样作了之后，则只须测定二液体的密度就行了。因为对于一个指定的粘度计，r、V 及 L 皆是固定的，故

$$\eta_1/\eta_2 = P_1t_1/P_2t_2 \tag{10.24}$$

因为重力使液体流动，故

$$\eta_1/\eta_2 = hd_1gt_1/hd_2gt_2 = d_1t_1/d_2t_2 \tag{10.25}$$

粘度的单位叫作泊(poise)以纪念 Poiseuille. 对许多测定，更方便的单位是厘泊(cp)，即泊/100。水是最常用的参比液体，其绝对粘度曾经 Swindells[58]重新精确测定. 他的结果是 1.002 厘泊(20°C). 由此可见，若以水为参比液体，则用式(10.25)所算得的相对粘度与绝对值之差只是很小的一个百分数.

对高粘度的液体通常皆用毛细管较粗的仪器。用水校正此种粘度计不很方便，但可采用国家标准局(National Bureau of Standards)所供给的多种粘度不同的标准液体(表10-6)[59]。

应当注意式(10.23)有一个小误差，因为液体离开毛细管时带着些动能，这是与推导该式时的基本假设不符的。改正之后，式(10.23)变成[60]：

$$\eta = \pi hdgr^4t/8VL - mdV/8\pi Lt \tag{10.26}$$

m 是一个常数，在许多情况下可将其当作 1. 现时常用的方法是不管 m 而用(10.26)的简式：

$$\eta = Cdt - Bd/t \tag{10.27}$$

显然，若粘度计的设计能使 B 很小，t 很大，则校正项可以小到不足轻重。无论如何，用两种标准液体校准即可以得到 C、B 二常数的数值。最精确的实验尚须考虑其他的改正。关于这些读者可参考 Dorsey[61]的一篇很有意思的论文。

除了应注意的一般事项外，引用式(10.25)时还要求两次测定

表10-6 NBS的粘度标准[60]

标准油的号数	动　力　粘　度 (厘泊)[1]					
	68°F	77°F	86°F	100°F	104°F	122°F
D	2.5	2.2	—	1.8	—	—
H	9.1	7.7	—	5.4	—	—
I	15	12	—	8.0	—	—
J	25	20	—	12	—	—
K	50	39	—	22	—	—
L	110	84	—	43	—	—
M	390	280	—	130	—	—
N	1600	1100	—	460	—	—
OB	38000	24000	—	—	7000	—
P	—	—	50000	—	22000	10000

1) 动力粘度是粘度/密度。

中所用之体积完全一样．在通常情形下此种要求不难满足．

毛细管必须严格垂直以保持水头之恒定．粘度的温度系数很大，故温度必须控制．关于此点，毛细管粘度计最为方便，因其很容易在恒温槽中使用．Riley 和 Seymour[62] 及 Geist 和 Cannon[63] 皆讨论过这些因子的影响．他们的文章值得参考．

自理论的观点，毛细管法可能是测定粘度的最好方法，但是对于高粘度(例如 10^4 厘泊或更高些)的流体则不合用；对于不透明的液体也有困难，虽然在某种程度上这是可以克服的．例如 Jones 和 Talley[64] 曾叙述过一个光电法以测定半月形液面的位置，Андриевский 和 Карелин[65] 则用磁学方法．Cannon[66] 曾为不透明液体特别设计过一个粘度计．Bestul[67] 有一篇关于毛细管粘度计及使用方法的综合评论，值得参考．

§ 10.15．流出法　因为 Ostwald 型粘度计只适用于低粘度流体，故用以研究乳状液受到一定的限制．现时有数种粘度计，其所测定者是定量液体自一小孔流出所需之时间．这个小孔实际上是一根极短的毛细管．Poiseuille 定律在此处不适用，但仍可用此种仪器得相对的数据．

通常所用的是式(10.27)的另一种形式：

$$\nu = \eta/d = At - B/t \qquad (10.28)$$

ν 为动力粘度，其单位为沲(stokes)或厘沲(沲/100)。在许多标准仪器中常常简直就用定量液体流出所需之秒数以表示此种粘度.

一种最常用的流出型仪器是所谓之 Saybolt 粘度计. 此种仪器有两个类型：普通式与"Furol"式[68]. 它们的基本结构皆是一个有套层的管子，上面有溢流的坑道，底下有流出的小孔. 管中容纳六十几毫升的液体；衡量粘度是用 60 毫升液体在地心重力场中流入一个特制小瓶所需的时间. 普通式与 Furol 式之别只在孔的大小. 前者的孔长是 1.225 厘米，直径是 0.1765 厘米；后者的直径则是 0.315 厘米. 显然 Furol 式仪器是为高粘度材料设计的. 用此种仪器所得的结果常常用"Saybolt 秒"表示.

此外还有多种类似的粘度计，其中被采用最广的是所谓的 Engler 粘度计.

有些流出型粘度计的设计比上述者简单得多. 例如在油漆工业中常用的粘度计是一个圆筒形的杯子，其底心有一个标准小孔. 最通行的是所谓之Ford 杯[69]，其特点是上端有溢流出口以防止气泡和控制液体的体积，底心的出液口可以更换以改变小孔的半径.

§ 10.16. 堕球法 所有的堕球法皆根据 Stokes 定律[70]，

$$\eta = 2r^2 g(d_1 - d_2)/9v \qquad (10.29)$$

其中 r 是球的半径，d_1 是其密度，v 是其下堕速度，d_2 是液体的密度.

不幸的是推导上式时所用的某些假设条件在任何实际仪器中无法实现*. Ladenburg[71]曾详细研究过必要的修正，得到下公式：

$$\eta = 2r^2(d_1 - d_2)g/9v\left(1 + \frac{8r}{R}\right)\left(1 + \frac{3r}{L}\right) \qquad (10.30)$$

* 其中某些问题可用非球形来解决；但 Scott Blair 指出，只有 W. S. Gilbert 曾建议应用"椭圆形球".

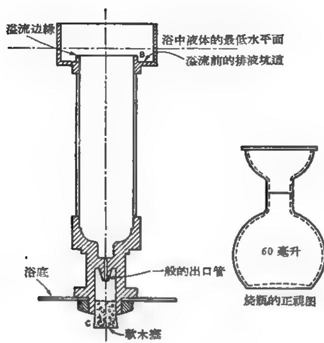


图 10-9 Saybolt 粘度计

R 是管子的半径，L 是球下液柱之长，亦即在球的下堕过程中未曾经过的液柱长度。此式显然可写成下式：

$$\eta=A(d_1-d_2)/v \tag{10.31}$$

A 是对某个管和球的仪器常数。

堕球式的一种变形是 Hoeppler 粘度计。在此仪器中球是在液体中自一个斜面上滚下来(图 10-10)。此处粘度是一个很复杂的函数，其中包括平面的倾斜角。对于某一个仪器，此函数可化成与(10.31)相似的形式，但常数 A 与角度也有关系，故校准之时应考虑这个变数。此仪器比简单的堕球粘度计优越，因为选择滚球的材料及倾斜的角度可以调节球的速度使流型与层流符合，因而结果有意义。

堕球式的另一个变形是不用球而用一个有许多小孔的小盘，在盘上面的当中有一根小棒。用理论分析此种小盘的下堕是非常难的，直到现在还未解决，但在油漆工业中广泛使用的 Gardiner

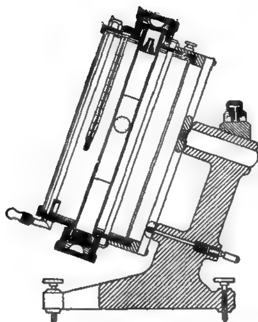


图 10-10 滚球粘度计

淌度计即是此型的仪器.

§ 10.17. 转筒法 经典转筒法所测定的是两个转动的同心圆筒间的剪力. 所谓之 Couette 粘度计是一种极其精确的仪器，在准确度要求很高的研究中时常用之.

便于一般使用的仪器是 Stormer 及 MacMichael 粘度计. 在前一种中，有一个内筒或锤形摆子 (bob)，浸于液体之中，通过一系列的齿轮将此筒与一个转筒(此非粘度计的外筒!)联上. 用一根丝线缠绕转筒，将一个砝码系在线的一端. 砝码下堕之时内筒即转动.

此仪器的一种常见变形是不用摆子而用几片桨翼. 通常记录数据的方式是用在砝码重量下内筒旋转 100 次所需之时间. 一个更好的方式是测定使旋转速度达到某指定值所需之重量.

MacMichael 粘度计与 Stormer 的主要分别是转动者乃外筒. 此筒有保温套，同时与一马达相连. 用一根金属丝将内筒同心地悬于外筒之内. 加入液体后使筒以指定的速度旋转，液体即使内

筒旋转，至悬丝的扭力与液体的剪力相等时，内筒即不动．事先悬丝曾经校准，故自其扭转的度数可以计算实在的力矩．

二种仪器之数学理论是类似的．Reiner[72]曾导出其公式如下：

$$\Omega=\left(\frac{T}{4\pi h\eta}\right)\left(\frac{1}{R_b}-\frac{1}{R_c}\right)-\left(\frac{f}{\eta}\right)\left[\ln\left(\frac{R_c}{R_b}\right)\right] \qquad (10.32)$$

T 是角力矩，R_b 是内筒或摆子的半径，R_c 是外筒的半径，h 是内筒浸入的深度，Ω 是角速度，f 是屈服值．（式中右方第二项只对于有屈服值的体系才有意义．）式(10.32)可以很方便的写成二式：

$$\eta=(T-T_0)S/\Omega \qquad (10.33\,\text{a})$$

$$f=T_0C \qquad (10.33\,\text{b})$$

T_0 是在 T 坐标上的截距，S 和 C 皆是与仪器的几何形状有关的常数．对于牛顿型流体，T_0 当然等于零．

近来发展的"Brookfield同步粘度计"也是属于转动型的，其优点之一是所用的液体不需要特制的盛器．此仪器的使用范围很大，即使粘度高达 100000 厘泊，仍可得准确结果．（图 10-11），它有一低速同步马达以使一特制的轴在液体中转动，液体对轴的力矩可用一校准过的弹簧测定之．因为轴的形状有多种，速度又可以调节，故此即使对于不理想的流体也可以得到有意义结果．对于粘度极大的材料，此仪器有特殊装置使轴不断的与新液体接触以得可靠的数据．

Wood, Catacalos 和 lieberman[73]讨论过 Brookfield 粘度计的变型，它可用作绝对流变计．

近年来，转动式粘度计已发展为对悬浮液和乳状液的粘弹性质进行广泛精密测定的仪器．这样的仪器用作乳状液的日常测定恐怕是太委屈了，但欲对其流动性质作基本研究没有这样复杂的仪器是不可能的．例如，在填空操作中涉及的因子就不能用其他方法求得．这类仪器中一种非常灵活的变型是 Haake Rotovisco（转动式粘度计）(图 10-12)．

Asbeck[74]对转动法有一篇评论．

Roth[75]曾叙述过几种用超声波测定粘度的方法．对于如何



图 10-11 Brookfield 同步粘度计

解释流动性质的数据及其对化妆品乳状液之应用，Weltman[76]曾有一篇极有用的文章。

Van Wazer, Lyons, Kim 和 Colwell[77]的专著涉及到流变测量的全部领域，包括理论和对各类仪器的评价。Eirich[78]曾对一些专题作过广泛的处理。

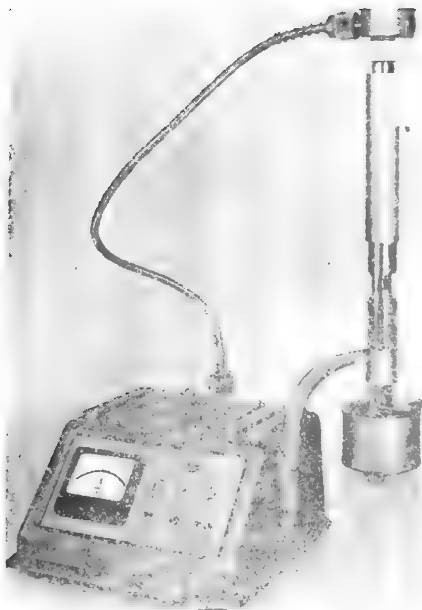


图 10-12 Haake Rotovisco 转动式粘度计

表面及界面粘度之测定

作为研究乳状液的方法，表面及界面粘度的测定尚未被广泛采用，然而这些性质，特别是界面粘度，可能是极其重要的，因为乳状液的稳定性与界面膜的硬度有密切关系*.

§ 10.18. 测定方法 关于表面粘度，Adam[79]曾列出两种实验方法. 第一种是"表面狭缝"粘度计法，这其实就是一个二维毛细管；第二种方法是使一个小盘在液面上摆动而测定液面对摆动的阻抑速度.

前法漂亮得多，但是实验也比较困难. Joly 将液面分为两部分，用一个窄缝将其联起. 用一个障片将膜在固定表面压下通过窄缝自一边推到另一边. 在单位时间内通过窄缝的膜 Q 可用下式表示之：

$$Q=Fd^3/12\eta_s l \tag{10.34}$$

F 是所加之压力**，d 及 l 是缝之宽度及长度. 式(10.34)显然是二维的 Poiseuille 方程式. 对于很窄的缝，通过之量约与 d^3 成正比，但对于较宽的缝，则 Q 比 d^3 增加的慢.

Harkins 和 Kirkwood[80]给出了一个式(10.34)的更精确的形式：

$$Q=\frac{Fd^3}{12\,l\eta_s}-\frac{d\eta_0}{\pi\eta_s} \tag{10.35}$$

其中 η_0 是基底液体的粘度.

但这些关系式原则上仅适用于不溶物单分子膜. 对于可溶物单分子膜，即表面活性剂的表面吸附膜，有进一步推敲的必要，对此，Ewers 和 Sack[81]已做了广泛的论述. Davies[82] 近来描述过一种叫做"粘性牵引"的装置，这实际上就是一个 Couette 型的表面狭缝粘度计，它能够用于可溶物单分子膜的测定，而且精确度很

* 有关单分子膜流变性质的理论和实验可参看 Joly 的两篇文章（见 Matijević 编的«Surface and Colloid Science», vol. 5, 1972)——译者注.

** 设窄缝二边的表面张力是 γ_1 和 γ_2，则 $F=\gamma_1-\gamma_2$——译者注.

高。

对于界面膜，狭缝法很不方便，故需用第二法。为此 Wilson 和 Ries[83]设计了一种很方便的仪器。他们将一个摆子悬在扭摆(torsion pendulum)的一端，浸于液体内，使其摆动，然后测定摆动的振幅和周期。Criddle 和 Meader[84,85]将此法推广以测定界面粘度。图 10-13 即是他们为测定界面粘度所设计的小盘形状。Becher[86]曾扼要描述了一种扭摆装置，所用的张力计可通过电学方法读得摆动的振幅。

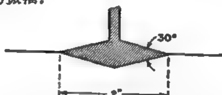


图 10-13 Criddle 和 Meader为测定界面粘度设计的扭摆法所用之小盘[84]

用扭摆装置所测出之量叫作"对数衰减量"，定义为：

$$\lambda=\frac{1}{n-m}\ln\frac{\theta_m}{\theta_n} \tag{10.36}$$

θ_n, θ_m 分别是第 n 次和第 m 次摆动的振幅。若表面是牛顿体，以振幅的对数对摆动次数作图即可自斜率求出 λ。

Tschoeg[87]曾分析了应用扭摆于表面膜时涉及的数学关系，指出表面粘度应为：

$$\eta_s=2H_sI_r\left[\frac{\lambda}{T}-\frac{\lambda_0}{T_0}\right] \tag{10.37}$$

下标用 0 标志的是以清洁表面得出的参数，T 是摆动周期，I_r 是转动惯量，H_s 是仪器常数。

对于表面的弹性也有类似的关系式。在无表面硬度和低表面粘度时，摆动周期将是常数。对于小盘或双圆锥体(如图 10-13 所示)，其仪器常数是：

$$H_s=\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{r_1^2}-\frac{1}{r_2^2}\right] \tag{10.38}$$

r_1 是盘的半径，r_2 是盛有待测溶液的盆之半径。Ewers 和 Sack[81]

以十分正当的根据批评了扭摆法. 他们发现底液的体粘度对于对数衰减量 λ 有所贡献. 但是,作为一级近似,这些是加和性的, 并且式(10.38)的差项将使体相贡献消去. 如果在测定表面或界面的粘度时,其溶质明显地改变体粘度,这就不正确了. 在这种情况下必须进行实验校正. Bulas 和 Kumins[88] 曾描述过作此种校正的实验步骤.

但是,Ewers 和 Sack 指出,在任何情况下, 即使作了校正, 此法仍不精确,因为测定的是二大数之差. 事实上,扭摆法的灵敏度比表面狭缝法约低一个数量级. 因此,应用此法,对于了解稳定性和界面膜性质间的关系所需的数量常常是不清楚的. 另一方面,因为仅此法适用于界面,故可能最好采用 Criddle[89]的意见,即以表观表面粘度表示结果.

近来,Mysels, Cox 和 Skewis[90]提出,实际上有意义的量是膜的 Gibbs 弹性,并报告了一种在气-液界面上 Gibbs 弹性的直接测定方法.

乳状液类型的测定

在许多研究中, 乳状液类型的测定是一个重要项目. 不幸的是只自一种实验结果不一定总能得到毫不含糊的结论, 因此有时必须用几种不同的方法. Hauser 和 Lynn[91]曾举出 5 种方法.

§ 10.19. 染料法 根据 Hauser 和 Lynn, 这是 Robertson[92] 所提出的. 加微量只溶于一组分(A)而不溶于另一组分(B)的染料于乳状液,将其轻轻摇动. 若整个乳状液皆是染料的颜色, 则A是外相;若只有液珠呈染料之色,则 A 是内相.

从前作此实验时常用 Sudan 红Ⅲ为油溶染料,但是若将水溶与油溶染料分别加于两份乳状液, 则结果更可靠. 近日有人建议用"亮蓝FCF"为水溶染料,以"油红 XO"为油溶染料[93].

§ 10.20. 冲淡法 此法的根据是乳状液易为其外相液体所冲淡. 将两滴乳状液放在一玻片上. 于一滴中加入一滴 A, 另一

滴中加入一滴 B，轻轻搅拌之．易于和乳状液掺合者即是外相．在低倍数显微镜下作此实验，结果可以更好些．

§ 10.21．电导法 因为多数的油皆是不良导体，而水相则常是良导体、故测定电导可以指示哪个组分是外相．图 10-14 是此种实验的一种简单装置．水若是外相，则将电极插入乳状液后电灯即发光，油若是外相，灯泡即不发光．

此法虽极简便，但对于有些体系却须小心．若一 O/W 乳状液的稳定剂是离子型的，水相的电导当然很高．但是乳化剂若是非离子型的，就不如此了．有人曾建议，于乳状液中加入少量 NaCl 以增加水相的电导．采用此种办法时应当注意，电解质可能使乳状液变型．还应注意，W/O 乳状液中分散相的相体积若高（例如 60%），则其电导可能并不太小．

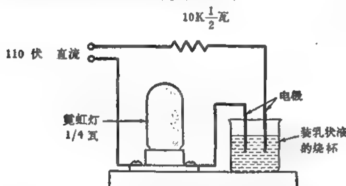


图 10-14 测定乳状液类型用的简单电导装置

§ 10.22．萤光法 此法利用许多有机物在紫外光下会生萤光的现象，在萤光显微镜下观察一滴乳状液有时可使我们鉴别乳状液的类型．倘若整个乳状液皆发萤光，它就是 W/O 型的；若只有一些点发萤光，就是 O/W 型的．

§ 10.23．润湿滤纸法 此法对于重油和水的乳状液适用，因为二者对滤纸的润湿性不同．将一滴乳状液放在滤纸上，若液体很快展开，它就是 O/W 型的；若不展开，就是 W/O 型的．但是对于苯等能在滤纸上展开的液体，此法显然无用．

§ 10.24．其他方法 除了上述的五种经典方法外，还有其他

方法可用．例如乳化剂的种类虽不能绝对地决定乳状液类型，但是仍可以指示些线索．

分层现象也可以指示乳状液的类型，虽然此法尚无人提出过．因为分层的是分散相，故此只须观察分层的方向，再知道二相的相对密度，就可以决定乳状液的类型．除了最稳定的乳状液外，高速离心可以导致分层（§ 10.32.）．对于粘度极大的体系，或是对于不易决定那一组分相符于那一相的复杂体系，此法不适用，但是在很多时候它可以供给极其可靠的结果*．

颗粒分布的测定

在研究稳定性时，颗粒大小的分布与时间的关系常常是一种重要的数据．一般地说，可用四种不同的方法得到此种结果，即在显微镜下直接观察或照相，各种测定沉降的技术，光散射法及仪器计数法．

但是应当指出，这些方法中有的实际上只能得出平均颗粒大小，而不是分布．

§ 10.25．显微镜法 在显微镜下直接测量是从前常用的方法．虽然此法非常麻烦，但其结果可能是最可靠的．在装有测微目镜的显微镜下，最好用一血球计片以观察乳状液，可以得到在不同大小范围内的液珠数目，由此即可绘出分布曲线．

另外是用显微照相的方法．从照片上测定出颗粒大小．此法的优点是可以作为永久记录．但它也有一些问题．例如，对中等放大倍数（如 400×）下的小液珠（如 1—2 微米），其布朗运动成了一个问题．这就要求曝光时间为 1/1000 秒，为此需要采用极快的胶片或是很强的光．因为快胶片固有粒度影响放大，故不适用．但应用电闪光设备可以达到高光强和短曝光时间之目的．著者发

* 还有一种基于声音判断乳状液类型的方法．即当将瓶在小瓶内的乳状液上下摇动时，W/O型乳状液产生鸣响，而O/W型乳状液则声音平淡；但使用此法时应加小心．

现 Ultrablitz Meteor SP 脉冲闪光灯是合适的。

一般地说，不管胶片速度多高、粒度多细，Polaroid 照相机*在这方面是不合用的，因所得之照片太小，不便计数。对于初步的研究，重要的是很快拿到照片，则 Polaroid 照相机很有用。

对于普通的显微照相机，一种速度适中、反差好的胶片，如 Plus X，能适合多数的应用。洗印照片用高反差相纸，如 Kodabromide V。若将照片适当放大，则颗粒大小的测定很简单。例如照片的线性放大是 1000×，即 1 毫米相当于 1 微米。

对于浓乳状液，必须将其稀释才能计数。通常条件下，稀释至相体积约为 1—5%即可。这种办法可能引起误差，因为稀释可能改变分布的模样。对于 O/W 型乳状液，可用明胶或甘油的水溶液为稀释剂以减少这种改变的可能性，因为此种溶液的高粘度将乳状液"冻结"了。但是，如果测定（尤其是采用显微照相术）是在稀释后几分钟内完成的，则除了很不稳定的乳状液外，一般不致发生问题。

从照相后得到的照片测定颗粒大小当然可用尺子或卡钳(Caliper)进行。但是应用透明模板可能是有价值的。近来，Maclay 和 Gindler[94] 曾叙述了用一种方便的卡钳作此种测量，此卡钳是由一对分规(divider)和一便宜的袖珍开关所组成。

Endter 和 Gebauer[95] 叙述了一种在显微照片上测定大小和计数的快速方法。它借助一膜片光阑 (iris diaphragm) 在照片上形成和质点相符的光点。将光阑联到计数电路中，启动开关，由计算机应答光阑的开启以记录数目。采用一组计算机，可以把质点总数和分布同时记录下来。一个熟练的操作者，在 15 分钟内可数 900 个质点。Becher[95a] 近来描述了一个用同样原理进行操作的仪器，既简单又便宜。

为了得到有意义的分布，关于显微镜法的很多文献都强调数大量质点的必要性。例如，图 3-1 是 Harkins 和 Fischer[96]用直接

---

* 这是一种全自动照相机（胶片是特制的），照相之后约一分钟即可直接取得照片——译者注。

计数法，数了 50,000 个质点所得出的分布曲线.

但是实际上现在只要数少至 300 个的质点即可得出满意的结果. Dixon 等指出数了 300 个质点得出的累积分布，任一数值的误差皆小于 8%，可信度可达 95%. 若欲将误差降至 5%，而可信度不变，则需数 2960 个质点. 鉴于还有另外的误差来源，因此将误差降低这么一点，而费了大约十倍的精力，是否值得，是个问题. 所以，在同样条件下制备十份乳状液，对每一份数 300 个液珠似乎更合算些.

§ 10.26. 沉降法 若是乳状液的分层速度不是小到不能测定，则测定单位时间内分层的量即可以绘出分布曲线. Hauser 和 Lynn[97] 曾叙述过 Casagrande 为此种用途特别设计的比重计，并绘出自此种结果以解 Stokes 定律公式之列线图.

更有用的是 Kraemer 和 Stamm[98] 的方法. 他们所用的仪器见图 10-15. 将乳状液装于大管中，在毛细支管中则充满外相. 分层发生，大管上端的密度即改变，支管中的液面即移动. 自理论可

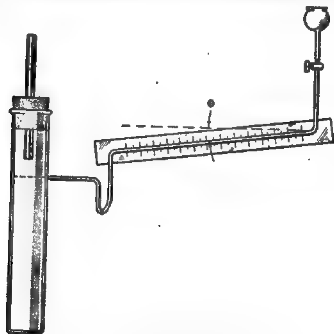


图 10-15 沉降法测定颗粒大小分布仪器[98]

得下面的结果：

$$P=\frac{d_1d_2}{d_1-d_2}[A\sin\theta+s][a-b] \tag{10.39}$$

P是在大管中经过支管平面的分散相重量，d_1 和 d_2 分别代表连续及分散相的密度，A 和 s 分别代表大管及毛细管的横切面积．θ 是毛细管与水平面所夹之角，a 和 b 是最初和在 t 时毛细管中液面之位置．以 P 与 t 作图即得累积曲线，图解微分之即得分布曲线．

对于极稳定的乳状液，此法不很好．当然，利用离心作用可使分层加速；事实上，也确有人用超离心器作过此种测定，不过不多而已．Nichols 和 Bailey[99] 曾很详细地叙述过如何用此技术以测定 Nujol 乳状液的颗粒大小分布．

Фигуровский[100] 认为沉降分析法是测定各种分散体系的分散度及稳定性的最快而且最可靠的方法．在他的文章中曾详细叙述过几种方法．

§ 10.27. 光散射法和透射法 用光学原理测定颗粒大小的方法有二类；一是透射法，此法测定光直接透过被测溶液时强度之衰减[浊度法和散射浊度法 (nephelometric method)]．另一种是光散射法，此法测定在与光程成某确定的角度（通常为 90°）的散射光．所用方法在一定程度上取决于所研究体系的类型．直接透射法更适合于高浊度之溶液．两种方法的理论处理皆是根据 Mie[101]理论．

前已提到过(参看§3.5.)Langlois, Gullberg 和 Vermeulen[102] 测定颗粒大小分布的方法．Van der Waarden[103]曾用正常的光散射法以测定液珠的平均大小，这其实也就是总界面面积的测定(在许多研究中这也是最重要的数据)．

Sloan[104] 曾发展了一个方法，即自散射光强度与角度的关系以测定一个分散体系中的颗粒大小分布．在 Sloan[105]，Arrington[106] 及 Wortz[107] 等人的文章中还叙述了此种技术的其他应用，Aughey 和 Baum[107a] 的论文中则描述了作此种测定时所需之仪器．

近来，Maron 和其合作者研究了能够采用的各种光学测量方法。他们报告了最小强度与角度的函数关系[108]，高级 Tyndall 光谱[109]，极小和极大[110]，直接透射[111]和 90° 角的偏振比[112] 等方法。

与此相似，Deželić 和 Kratohvil[113]也研究了直接透射、90° 角之散射、不对称性、偏振比和最大及最小强度的角分布等五种方法，这些方法都颇适用。

散射光的角不对称性不常用于测定平均颗粒大小。但已成功地用于测定高聚物的胶乳*，例如 Alfrey, Bradford 和 Vanderhoff[114]的工作就是。在此法中，在两个对称的散射角(一般是 45° 和135°)测定其光强度。这样得出的角不对称性，必须在不同的颗粒浓度下测定，然后外推至浓度为零处得出的。

为了应用所得到的结果，需要一些反映颗粒形状的知识。对于乳状液则可假定其液珠是球形的。浓度为零的不对称性跟颗粒直径与所用光的波长之比的表值有关[115]。

Billmeyer[116]叙述过应用直接透射的一种简便方法。此法系用 Beckman Model D U 分光光度计进行测定。Deželić[117]介绍了使用于此仪器的一个附件，可以更精确地测定浊度。

这类方法所得的颗粒大小大多比直接显微镜法的小一些，但迄今对此仍无解释[118]。

Slonim[118] 等在一系列的文章中也讨论过这类方法。

前面曾指出，这些方法通常得到的只是平均颗粒大小。因此严格而论，只能用于单分散体系，虽然对于多分散体系采取适当的措施也可以得到满意的结果[108]。

Wallach, Heller 和 Stevenson[119], Gledhill[120], Wales[121]以及 Dettmar, Lode 和 Marre[122] 叙述了利用光散射数据测定颗粒大小分布的方法。Weber[123]报告了有关的实验证据。

一般来说，这些方法的实验皆很麻烦，计算也颇复杂。因而不管怎么说，倘若需要测定颗粒大小的分布，就应首先考虑别的方

* 原书误作lattices(晶格)，据原文献应改为latices(胶乳)——译者注。

法．另一方面，若只需要平均值，则这类方法是有价值的．

§ 10.28．计数法 近来出现了直接计数的方法．Ottewill 和 Wilkins[124]描述了一个在流动体系中对质点计数的仪器．若准确地知道相体积，就可以把质点浓度变换成平均质点大小．在研究聚沉作用时，质点浓度是个重要的数据．

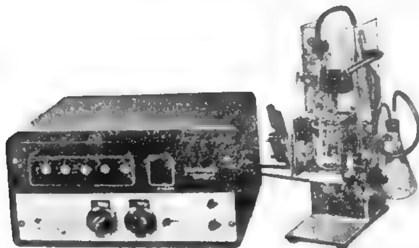


图 10-16 测定质点大小分布的 Coulter 计数器

图 10·16 是一种能测定质点大小分布的流动计数器．在此装置中乳状液流过一窄孔，孔的两边装有测电导用的电极．在 O/W 型乳状液中，分散相的电导当然比外相的电导低得多，因此，每当液珠流过小孔，电导就会改变并被记录下来，电导改变的多少与液珠的大小成正比．用一种设计精巧的标度装置可以同时记录数据并用阴极射线管显示出来．不幸的是，因为此法要求外相能导电，故对 W/O 型乳状液不适用．

§ 10.29．其他方法 Brodnyan 和 Brown[125]叙述了根据界面张力的测定以计算吸附于质点上的皂浓度的方法．若假设吸附的乳化剂是单分子层的，则自分子的截面积（参看表2-4）可计算出总界面积．自相体积的数据即可计算出平均质点大小．此法已成功地应用于高分子乳状液．若能够在液-液乳状液中使用，那将是有意思的．

有关质点大小测定的书刊和评论，大多关心的是固体或固体悬浮液。因此所叙述的方法常常不能用于乳状液。但是，许多有用的基础知识，特别是分布数据的统计处理，可从 Cadle[126] 和 Irani 及 Callis[127] 的书中得到。ASTM 论文集[128] 中有一些有用的情报，Beyer[129]的评论值得参考，其中有关质点大小范围与光散射的关系的讨论特别有价值。

HLB 的 测 定

用 HLB 法研究乳状液的配方时，需知两种 HLB 的数值，即一种新乳化剂的 HLB 和乳化一种新型油相所需之 HLB。虽然已经测定了许多东西的这类数据（参看表 6-3,6-8 和 6-9），但肯定还会有新的需要。下面分别考虑乳化剂的 HLB 值和乳化油相所需之 HLB 值的测定。

§ 10.30. 乳化剂的 HLB 的测定 这方面的工作虽然很多，但工厂实验室中 HLB 的测定仍用 Griffin[130] 的原法。此法需要测定一系列的乳状液的最大稳定性。乳状液是将已知 HLB 的乳化剂、未知 HLB 的乳化剂和已知所需 HLB 的油相掺合配成。采用代数加和法则（§6.28.），从最稳定的乳状液之乳化剂浓度即可算出未知的 HLB。

在许多情况下，从成分的数据可以很容易地算出 HLB（参看§6.26.）。如果可能，应当用此法。

先前叙述了许多别的实验方法（见第六章），但气-液色谱法最有前途。原则上，可以应用任何种气-液色谱仪进行测定，但 Becher 和 Birkmeier[131] 描述了一种专门为此设计的简单而价廉的色谱装置。

在他们的方法中，所研究的表面活性剂先溶于丙酮，然后将其沉积在用酸洗过的 Chromosorb-P(35—80 目)载体上，载体的重量是表面活性剂的三倍。再将此淀积了表面活性剂的载体填充进直径¼英寸、长 3 英尺的铜柱内。柱和热导鉴定器 Gow-Mac Model

9285(双圈饼干状)的温度皆是80°±0.5°C. 测定时注入3.0微升己烷和乙醇等体积的二元混合物. 数据的分析见§6.27。

§10.31. 乳化油相所需之HLB的测定 这是一个更困难的课题. 基本方法仍是Griffin[130]的步骤. 但在此处被测乳状液的稳定性是HLB的函数,HLB是通过改变两个已知HLB的活性剂的相对浓度而得出的. 展开系数的测定[132]或直接观察展开现象[133]的方法虽未广泛使用,但对乳化油相所需之HLB应能提供有意义的线索. Gorman和Hall[134]的介电常数测定法(§6.27)也可作参考.

乳状液稳定性的测定

在大多数工业乳状液中我们希望它们稳定,但是对于少数,却并非不重要的乳状液,我们所希望的则正相反. 无论对于哪一类,我们全希望有些方法可以测定乳状液的稳定性.

§10.32. 加速老化法 关于乳状液的贮存性质,加速老化实验可以提供很多线索. 例如在高温(100—150°F)贮存十几天的结果就很有现实意义. 同样地,在低于常温的贮存结果也可能是很重要的. 对于某些乳状液,例如乳液油漆,我们要求它们在经过几个熔冻循环后仍然稳定. 这是一种很严格的考验.

Levius和Drommond[135]曾相当详细地考虑过高温实验. 他们建议用颗粒大小分析与高温贮存相辅而行. 在关于用冷冻法使氯丁橡胶聚沉的研究中,Walker[136]即用熔冻循环检验成品;在研究聚乙酸乙烯乳液油漆的稳定性时,Fletcher和Mayne[137]也用此法.

离心作用可使分层加速. 在此情形下,Stokes定律是

$$v=\frac{2\,\omega^2Rr^2(d_1-d_2)}{9\,\eta} \qquad (10.40)$$

在此式中重力常数g为ω^2R所代替,ω是离心器的角速度,R是试样与转动轴的距离.

显然，我们可使 $\omega^2 R$ 比 g 大许多倍（事实上比地心引力大数千倍并非难事）.倘若假设普通的分层速度与重力成正比，则在离心力场中的速度可以预知. 例如在一个半径为 10 厘米的离心器中以 3750 转/分的转速转 5 小时就等于地心重力场中一年的结果.

近来，Rehfeld[138]，Vold 和 Groot[139,140]建议用超离心分析法，Vold 和 Groot 认为这类测定用于稳定性研究比用颗粒大小的研究方法更有价值.

§ 10.33. 分离程度之测定 有时问题是很简单的，即乳状液到底是稳定的还是不稳定的. 但是有时我们愿意知道破坏的多少与时间的关系. 此种数据可能对于配方有指导作用.

前已提过，Levius 和 Drommond[135]曾指出，可用颗粒大小分布正确地衡量此种性质. 前面所提过的其他方法也可以应用. Sanders, Suter 和 Garverich[141]曾用比重计测定在分离时密度如何改变. Griffin 和 Behrens[142]曾为他们的方法取得专利. 此法是利用光的透射以测定乳状液中二相分离的程度，并且可以直接观察此二层的比例.

比较浊度也可以测定乳状液分离程度. Bolton和Marshall[143]曾叙述过此种测定的简单设备.

Appino, Christian 和 Banker[144]建议将放射性材料混入分散相中，以测定乳状液的分离速度和均匀性.

Colburn[145]，Davies[146]及 Karas[147]皆讨论过化妆品乳状液的稳定性问题. Davies 指出，自模型实验可以使我们断定，某一体系的乳状液到底是 W/O 型的还是 O/W 型的更稳定.

Vold 和 Groot[140]曾指出决定合适的稳定性指数的一些问题. 的确，若缺乏这样一个明确的指数，而且过分依赖主观的估计，就将妨碍能预言乳状液稳定性之有用理论的发展，而现时的理论却至多只能事后解释此种稳定性.

电学测定

因为乳状液的稳定性常和界面的电性质有密切关系，故此测定此种性质(结合上面所提的其他稳定性测定)常常可以预示乳状液的稳定性或不稳定性．一般地说，为此目的需要的数据即是zeta-电势(参看§4.17和§4.18)．

为测定zeta-电势的一种比较简单的技术是界面移动法．图10-17所示者是一种简便仪器．使用时将乳状液装入U形管，至液面已达活塞上面；将活塞关上，洗去其上面的乳状液；加入水或电解质溶液至电极完全浸于液内．将活塞扭开，乳状液与水接触之处即成一明显的界面．在110至250伏的电压下通入直流电而观察界面移动的速度．用下式可以计算ζ-电势：

$$\zeta=6\pi\eta v/\varepsilon E \qquad (10.41)$$

其中之 v 是界面移动的速度，η 是介质的粘度，ϵ 是介质介电常数，E 是电势梯度．

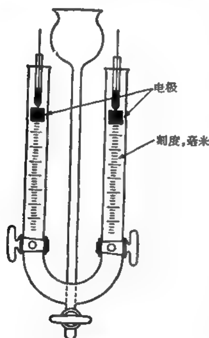


图 10-17 界面移动法测定电泳速度的简单仪器

用微电泳法直接测定乳状液液珠的迁移速度，过去由于实验上的困难，未能在乳状液的研究中广泛采用．但是最近出现了一种“封装(package)”微电泳仪器，即Zeta-Meter微电泳仪(图10-18和10-19)，能在很大程度上克服这些困难．采用此种仪器只要几分钟即可测得乳状液的电泳淌度和zeat-

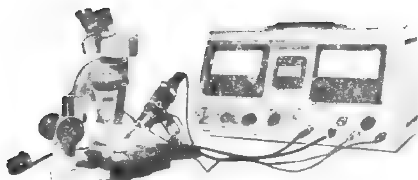


图 10-18 Zeta-Meter 微电泳仪

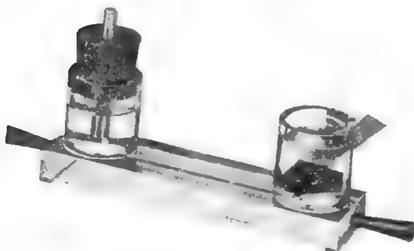


图 10-19 用 Zeta-Meter 测定电泳淌度时使用的微电泳池

电势.

此法的一个优点是能得出乳状液的电泳淌度分布，而不只是平均值. 这类数据,结合质点大小的测定,可能为乳状液的研究开辟新的领域.

Overbeek[148]有一篇关于电泳测定法的极好评论. Abramson 关于电泳法的经典著作[149]虽然年代已久,但仍是基本的.

参 考 文 献

1. Harkins, W. D. and Alexander, A. E., in Weissberger, A., "Technique of Organic Chemistry," 3rd ed., I(1), pp. 757–814, New York, Interscience Publishers, Inc., 1959.
2. Ferguson, A., *Endeavour* **2**, 34 (1943).
3. Adam, N. K., "Physics and Chemistry of Surfaces," 3rd ed., pp. 385–387, London, Oxford University Press, 1941.
4. Harkins, W. D. and Alexander, A. E., *loc. cit.*, pp. 768–769.
5. Adam, N. K., *op. cit.*, pp. 365–369.
6. Harkins, W. D. and Humphery, E. C., *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 236 (1916).
7. Richards, T. W. and Carver, E. K., *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 827 (1921).
8. Gross, P. L. K., Dissertation, Chicago, 1926; Harkins, W. D. and Alexander, A. E., *loc. cit.*, p. 769.
9. Harkins, W. D. and Jordan, H. F., *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1751 (1930).
10. Ferguson, A. and Dowson, P. E., *Trans. Faraday Soc.* **17**, 384 (1921).
11. Ferguson, A., *Proc. Phys. Soc. (London)* **36**, 37 (1923); *ibid.* **44**, 511 (1932).
12. Mouquin, H. and Natelson, S., *J. Phys. Chem.* **35**, 1931 (1931).
13. Nevin, C. S., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **33**, 95 (1956).
14. Adam, N. K., *op. cit.*, pp. 371–372.
15. Adam, N. K., *op. cit.*, p. 369.
16. Harkins, W. D. and Alexander, A. E., *loc. cit.*, pp. 770–772.
17. Harkins, W. D. and Alexander, A. E., *loc. cit.*, pp. 772–773.
18. Slowinski, E. J., Jr., Gates, E. E., and Waring, C. E., *J. Phys. Chem.* **61**, 808 (1957); Masterson, W. L., Bianchi, J., and Slowinski, E. J., Jr., *ibid.* **67**, 615 (1963).
19. Kanig, J. L. and Shin, C. T., *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc.*, No. **38**, 55 (Dec., 1962).
20. Tate, --, *Phil. Mag.* **27**, 176 (1864).
21. Lohnstein, T., *Ann. Physik*, **20**, 237, 606 (1906); *ibid.* **21**, 1030 (1906).
22. International Critical Tables, Vol. IV, p. 435, New York, McGraw-Hill Book Co., 1928.
23. Harkins, W. D. and Alexander, A. E., *loc. cit.*, pp. 776–778.
24. Harkins, H. N. and Harkins, W. D., *J. Clin. Investigation* **7**, 263 (1929).
25. Harkins, W. D. and Alexander, A. E., *loc. cit.*, pp. 779–784.
26. Philippovich, A., *Erdöl u. Kohle* **5**, 412 (1952).
27. McGee, C. G., *Abstracts*, American Chemical Society, 124th Meeting, September, 1953.
28. Krishna, P. M. and Venkateswarlu, D., *J. Indian Chem. Soc.* **35**, 804 (1958).
29. Freud, B. B. and Freud, H. Z., *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1772 (1941).
30. Fox, H. W. and Chrisman, C. H., Jr., *J. Phys. Chem.* **56**, 284 (1952).
31. Van Zeggeren, F., de Courval, C., and Goddard, E. D., *Can. J. Chem.* **37**, 1937 (1959).
32. Zuidema, H. H. and Waters, G. W., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **13**, 312 (1941).
32a. Macy, R., *J. Chem. Ed.* **12**, 573 (1935).
33. Du Nouy, P. L., *J. Gen. Physiology* **1**, 521 (1919); Rodewald, H. J., *Rev. Sci. Instruments* **24**, 229 (1953).
34. Dunning, H. N. and Johansen, R. T., *Rev. Sci. Instruments* **24**, 1154 (1953).
35. Wilhelmy, L., *Ann. Physik* **119**, 177 (1863).
36. Ruyssen, R., *Rec. trav. chim.* **65**, 580 (1946).
37. Adam, N. K., *op. cit.*, pp. 373–376.
38. Sugden, S., "The Parachor and Valency," pp. 215–216, New York, Knopf, 1930.
39. Fesenko, V. V., *Poverkhn. Yavleniya v Metal. i Splavakh i ikh Rol v Protsessakh. Poroshkovoi Met., Akad. Nauk Ukr. SSR. Inst. Metallokeram. i Spets. Splavov* **1961**, 123; *C.A.* **58**, 1923*h*.
40. Staicopolus, D. N., *J. Colloid Sci.* **17**, 439 (1962).
41. Parvatikar, K. G., *Indian J. Phys.* **32**, 174 (1958).
42. Dismukes, E. B., *J. Phys. Chem.* **63**, 312 (1959).

43. Vandergrift, A. E., Tenney, P. N., and Vermeulen, T., U. S. Atomic Energy Comm. UCRL-10717 (1963).
44. Jackman, V., *Anal. Chem.* **32**, 1055 (1960).
44a. Kuffner, J., *J. Colloid Sci.* **16**, 497 (1961).
45. Padday, J. F., *Proc. Intern. Congr. Surface Activity, 2nd*, London, 1957, **1**, 1.
46. Nadirashvili, S. A., *Veprosy Med. Khim.* **3**, 233 (1957); *C.A.* **53**, 6733*a*.
47. Schwarz, W. J. and Wood, D. C., *J. Colloid Sci.* **13**, 616, (1958).
48. Verain, A., *J. phys. radium* **19**, No. 7, Suppl., 91A (1958).
49. Peterson, E. C., *Kolloid-Z.* **183**, 141 (1962).
50. Jennings, H. Y., Jr., *Rev. Sci. Instruments* **28**, 774 (1957).
51. Padday, J. F., *J. Colloid Sci.* **15**, 503 (1960).
52. Hommelen, J. R., *J. Colloid Sci.* **14**, 385 (1959).
53. Guillaumin, R., *Soc. Hydrotech. France, Compt. Rend. Journées Hydraulique*, 7emes, Paris, 1962, **1**, 27.
54. Defay, R. and Hommelen, J., *Ind. chim. belge* **23**, 597 (1958).
55. Green, H. and Melsheimer, L. A., in Mattiello, J. J. (ed.), "Protective and Decorative Coatings," **4**, p. 116, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1944.
56. Scott Blair, G. W., "Survey of General and Applied Rheology," pp. 89–101, New York, Pitman Publishing Co., 1944.
57. Poiseuille, J. L. M., *Mém. Savants Étrangers* **9**, 433 (1846).
58. Swindells, J. F., *Nat. Bur. Standards Tech. News Bull.* **36**, 5 (1952).
59. ASTM Standards, Part 5, p. 195, Philadelphia, American Society for Testing Materials, 1955.
60. Swindells, J. F., Ullman, R., and Mark, H., in Weissberger, A., "Technique of Organic Chemistry," 3rd ed., I(1), pp. 701–705, New York, Interscience Publishers, Inc., 1959.
61. Dorsey, N. W., *Phys. Rev.* **28**, 833 (1926).
62. Riley, J. and Seymour, G. W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 387 (1946).
63. Geist, J. M. and Cannon, M. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 611 (1946).
64. Jones, G. and Talley, S. K., *Physics* **4**, 215 (1933).
65. Andrievskii, A. I. and Karelin, N. N., *Priborostroenie* No. 4, 24 (1956); *C.A.* **50**, 12580*h*.
66. Cannon, M. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16**, 708 (1944).
67. Bestul, A. B., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **8**, 345 (1957).
68. ASTM Standards, Part 5, pp. 17–22, Philadelphia, American Society for Testing Materials, 1955.
69. Green, H. and Melsheimer, L. A., *loc. cit.*, p. 124.
70. Stokes, G. G., *Trans. Cambridge Phil. Soc.* **9**, 8 (1851).
71. Ladenburg, R., *Ann. Physik* **22**, 287 (1907).
72. Reiner, M., *J. Rheology* **1**, 1 (1929).
73. Wood, J. H., Catacolos, G., and Lieberman, S. V., *J. Pharm. Sci.* **52**, 296 (1963).
74. Asbeck, W. K., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **8**, 282 (1957).
75. Roth, W., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **7**, 553 (1956).
76. Weltmann, R. N., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **7**, 599 (1956).
77. Van Wazer, J. R., Lyons, J. W., Kim, K. Y., and Colwell, R. E., "Viscosity and Flow Measurement," *passim*, New York, Interscience Publishers, Inc., 1963.
78. Eirich, F. R. (ed.), "Rheology: Theory and Applications," **I**, New York, Academic Press, 1956; **II**, 1958; **III**, 1960.
79. Adam, N. K., *op. cit.*, pp. 394–397.
80. Harkins, W. D. and Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.* **6**, 53 (1938).
81. Ewers, W. E. and Sack, R. A., *Australian J. Chem.* **7**, 40 (1954).
82. Davies, J. T., *Trans. Faraday Soc.* **56**, 691 (1960).
83. Wilson, R. E. and Ries, E. D., "Colloid Symposium Monograph," **1**, p. 145, Baltimore, Williams and Wilkins, 1923.
84. Criddle, D. W. and Meader, A. L., Jr., *J. Appl. Phys.* **26**, 838, (1955).
85. Criddle, D. W., in Eirich, F. R. (ed.), "Rheology: Theory and Applications," **III**, pp. 429–442, New York, Academic Press, 1960.
86. Becher, P., *Am. Perfumer* **76**, No. 9, 33 (1961).
87. Tschoegl, N. W., *Kolloid-Z.* **181**, 19 (1962).
88. Bulas, R. and Kumins, C. A., *J. Colloid Sci.* **13**, 429 (1958).
89. Criddle, D. W., *loc. cit.*, p. 433.
90. Mysels, K. J., Cox, M. C., and Skewis, J. D., *J. Phys. Chem.* **65**, 1107 (1961).

91. Hauser, E. A. and Lynn, J. E., "Experiments in Colloid Chemistry," pp. 129–131, New York, McGraw-Hill Book Co., 1940.
92. Robertson, T. B., *Kolloid-Z.* 7, 7 (1910).
93. *Schimmel Briefs*, **247** (October, 1955).
94. Maclay, W. N. and Gindler, E. M., *J. Colloid Sci.* **18**, 343 (1963).
95. Endter, F. and Gebauer, H., *Optik* **13**, 97 (1956).
95a. Becher, P., *J. Colloid Sci.* **19**, 468 (1964).
96. Fischer, E. K. and Harkins, W. D., *J. Phys. Chem.* **36**, 98 (1932).
96a. Dixon, W. J. and Massey, F. J., Jr., "Introduction to Statistical Analysis," 2nd ed., p. 292, New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1957.
97. Hauser, E. A. and Lynn, J. E., *op. cit.*, pp. 144–145.
98. Kraemer, E. O. and Stamm, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 2709 (1924).
99. Nichols, J. B. and Bailey, E. D., in Weissberger, A. (ed.), "Technique of Organic Chemistry," 2nd ed., I(1), pp. 333–334, New York, Interscience Publishers, Inc., 1949.
100. Figurovskii, N. A., *Trudy Vsesoyuz. Konferentsii Anal. Khim.* **2**, 399 (1943); Somov, V. S. and Zhukovskaya, I. Ya., *Zavodskaya Lab.* **16**, 1130 (1950); *C.A.* **45**, 1823*a*.
101. Stacey, K. A., "Light-Scattering in Physical Chemistry," *passim*, London, Butterworths Scientific Publications, 1956.
102. Langlois, G. E., Gullberg, J. E., and Vermeulen, T., *Rev. Sci. Instruments* **25**, 360 (1954).
103. Van der Waarden, M., *J. Colloid Sci.* **9**, 215 (1954).
104. Sloan, C. K., *J. Phys. Chem.* **59**, 834 (1955).
105. Sloan, C. K., *Abstracts*, American Chemical Society, 125th Meeting, April, 1954.
106. Arrington, C. H., *Abstracts*, American Chemical Society, 125th Meeting, April, 1954.
107. Wortz, C. G., *Abstracts*, American Chemical Society, 125th Meeting, April, 1954.
107a. Aughey, W. H. and Baum, F. J., *J. Optical Soc. Am.* **44**, 833 (1954).
108. Maron, S. H. and Elder, M. E., *J. Colloid Sci.* **18**, 107 (1963).
109. Maron, S. H. and Elder, M. E., *J. Colloid Sci.* **18**, 199 (1963).
110. Maron, S. H., Pierce, P. E., and Elder, M. E., *J. Colloid Sci.* **18**, 391 (1963).
111. Maron, S. H., Pierce, P. E., and Ulevitch, I. N., *J. Colloid Sci.* **18**, 470 (1963).
112. Maron, S. H., Elder, M. E., and Pierce, P. E., *J. Colloid Sci.* **18**, 733 (1963).
113. Deželić, Gj. and Kratohvil, J. P., *J. Colloid Sci.* **16**, 561 (1961); *Kolloid-Z.* **173**, 38 (1960).
114. Alfrey, T., Jr., Bradford, E. B., and Vanderhoff, J. W., *J. Optical Soc. Am.* **44**, 603 (1954).
115. Stacey, K. A., *op. cit.*, pp. 30–63.
116. Billmeyer, F. W., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4636 (1954).
117. Deželić, Gj., *Croatica Chem. Acta* **33**, 51 (1961).
118. Slonim, I. Ya., *Optika i Spectroskopiya* **8**, 98 (1960); Slonim, I. Ya., Fodiman, N. M., and Ustinova, Z. M., *ibid.* **243**; Slonim, I. Ya., *ibid.* **255**; *C.A.* **55**, 19419*e*.
119. Wallach, M. L., Heller, W., and Stevenson, A. F., *J. Chem. Phys.* **34**, 1796 (1961).
120. Gledhill, R. J., *J. Phys. Chem.* **66**, 458 (1962).
121. Wales, M., *J. Phys. Chem.* **66**, 1768 (1962).
122. Dettmar, H.-K., Lode, W., and Marre, E., *Kolloid-Z.* **188**, 28 (1963).
123. Weber, H. H., *Kolloid-Z.* **188**, 40 (1963).
124. Ottewill, R. H. and Wilkins, D. J., *J. Colloid Sci.* **15**, 572 (1960).
125. Brodnyan, J. G. and Brown, G. L., *J. Colloid Sci.* **15**, 76 (1960).
126. Cadle, R. D., "Particle Size Determination," *passim*, New York, Interscience Publishers, Inc., 1955.
127. Irani, R. R. and Callis, C. F., "Particle Size: Measurement, Interpretation, and Application," *passim*, New York, John Wiley and Sons, Inc., 1963.
128. Symposium on Particle Size Measurement (Boston, 1958), ASTM Special Technical Publication No. 234, American Society for Testing Materials, Philadelphia.
129. Beyer, G. L., in Weissberger, A. (ed.), "Technique of Organic Chemistry," 3rd ed., I(1), pp. 191–242, New York, Interscience Publishers, Inc., 1959.
130. Griffin, W. C., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **1**, 311 (1949).
131. Becher, P. and Birkmeier, R. L., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **41**, 169 (1964).
132. Ross, S., Chen, E. S., Becher, P., and Ranauto, H. J., *J. Phys. Chem.* **63**, 1681 (1959).
133. Becher, P., *J. Soc. Cosmetic Chemists* **11**, 325 (1960).
134. Gorman, W. G. and Hall, G. D., *J. Pharm. Sci.* **52**, 442 (1963).
135. Levius, H. P. and Drommond, F. G., *J. Pharm. Pharmacol.* **5**, 743 (1953).
136. Walker, H. W., *J. Phys. & Colloid Chem.* **51**, 451 (1947).

137 F[illegible]cher, A C and Mayne, J E O, *Paint Manuf* **25**, 116 (1955)
138 Re[illegible]d, S J, *J Phys Chem* **66**, 1966 (1962)
139. Vold, R D and Groot, R C, *J Phys Chem* **66**, 1969 (1962)
140. Vold, R D and Groot, R C, *J Soc Cosmetic Chemists* **14**, 233 (1963)
141 Sanders, H L, Suter, H R, and Garverich, E R, *Soap & Chem Specialties* **30**, No. 5, 99 (1954)
142 Griffin, W C and Behrens, R W, *Anal Chem* **24**, 1076 (1952) (to Atlas Powder Co), U S Pat 2,673,484, Mar 30, 1954
143 Bolton, M E and Marshall, A W, *Soap Sanit Chemicals* **25**, No 9, 129 (1949).
144 Appino, J B, Christian, J E, and Banker, G S, *J Pharm Sci* **51**, 254 (1962)
145 Colburn, W, *J Soc Cosmetic Chemists* **2**, 193 (1951).
146 Davies, J T, *Perfumery Essent Oil Record* **43**, 338 (1952)
147. Karas, S, *Am Perfumer* **62**, 113 (1953)
148. Overbeek, J Th G, in Mark, H and Verwey, E. J W (eds), "A[illegible]vances in Colloid Science," **III**, pp 97–135, New York, Interscience Publishers, In[illegible] 1950
149 Abramson, H, "Electrokinetic Phenomena," *passim*, New Y[illegible], Reinhold Publishing Corp, 1934.